Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

157. BAND, 1. HEFT

MIT 16 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 2. JULI 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28/30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 157 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen Seite

Pilleri, R., Komplexometrische Kaliumbestimmung 1

Sen, B., Indirect Complexometric Titration of Sodium and Potassium with EDTA 2

Pohl, F. A., Die Trennung sehr geringer Mengen Borsäure von Kieselsäure durch Perforation. Mit 2 Textabbildungen 6

Kellner, A., Ch. Szabó und **L. Szekeres,** Arsenometrische Bestimmung der Nitrit- und Ammoniumionen 13

Ziegler, M., und **O. Glemser,** Nachweis von Titan mit Sulfosalicylsäure und Tetraphenylarsoniumsalz 17

Ziegler, M., und **O. Glemser,** Die Trennung des Eisens von Aluminium durch Extraktion als Tributylammonium-hexarhodanoferrat(III) 19

Saxena, R. S., Potentiometric Studies on the Composition of Cobalt Ferrocyanide Complex. With 6 Figures in the text 21

Rao, G. Gopala, and **G. Somidevamma,** Studies in Uranium(VI) Complexes with Organic Ligands. Spectrophotometric Study of the Composition of Uranium(VI) — EDTA Complex. With 7 Figures in the text 27

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

157. BAND

MIT 40 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1957

Alle Rechte vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Inhalt des 157. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Agterdenbos, J., Über die genaue Berücksichtigung des Blindwertes bei colorimetrischen Bestimmungen 161

Bapat, M. G., and B. Sharma, Application of Amperometric Dead Stop End Point to Iodate Procedures in Presence of Mercuric Mercury 258

Bapat, M. G., and B. Sharma, Iodometric Determination of Potassium Permanganate by Arsenious Oxide Following Iodide Reduction in Presence of Borax-Boric Acid Buffer and Barium Chloride 261

Békésy, N., Über das Füllen von Adsorptionsröhren. Mit 4 Textabbildungen 272

Bode, H., und K.-J.-Tusche, Untersuchungen über disubstituierte Dithiocarbaminate. VI. Mitteilung. Verdrängungsreaktionen zwischen innerkomplexen Metall-Diäthyldithiocarbaminaten in organischer Phase und Metallionen in wäßriger Phase 414

Doerffel, K., Fehlerrechnung in der analytischen Chemie. I. Die Meßfehler . 195

Doerffel, K., Fehlerrechnung in der analytischen Chemie. II. Die systematischen Fehler 241

Dozinel, Ch. M., Photometrische Antimonbestimmung in Rein- und Elektrolytkupfer. Mit 1 Textabbildung 401

Erdey, L., und G. Sipos, Ascorbinometrische Bestimmung von Kupfer(II)-ionen. Mit 2 Textabbildungen 166

Erdey, L., und K. Vigh, Ferrometrische Bestimmung von Silberionen. Mit 1 Textabbildung 184

Joshi, M. K., Determination of Thiocyanate by Potassium Bromate 192

Joshi, M. K., Electrometric End Points in the Oxidation of Thiocyanate by Permanganate. Determination of Cerium 264

Kellner, A., Ch. Szabó und L. Szekeres, Arsenometrische Bestimmung der Nitrit- und Ammoniumionen 13

Kliffmüller, R., Zur Praxis des Thallium-Nachweises 81

Lassner, E., und H. Weisser, Einfache Methode zur Abtrennung von Titan, Niob und Tantal aus Hartmetallen 343

Maurice, M. J., Vergleich von zwei Methoden zur Bestimmung des Sulfidschwefels. Mit 2 Textabbildungen 89

Mukerjee, H. G., Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions. Part VI 268

Mukerjee, H. G., Electro-Migration on Paper in the Seperation of Ions. Part VII 411

Pilleri, R., Komplexometrische Kaliumbestimmung 1

Pohl, F. A., Die Trennung sehr geringer Mengen Borsäure von Kieselsäure durch Perforation. Mit 2 Textabbildungen 6

Rao, G. Gopala, and G. Somidevamma, Studies in Uranium(VI) Complexes with Organic Ligands. Spectrophotometric Study of the Composition of Uranium(VI) — EDTA Complex. With 7 Figures in the text 27

Rao, G. Gopala, and N. Venkateswara Rao, Induced Reactions in Cerimetry. Part IV. With Indigo Sulphonate as Inductor 85

Rao, K. Bhaskara, and G. Gopala Rao, Studies in Ferrimetry. Part I. Determination of Arsenite with Ferric Alum Using Osmium Tetroxide and Iodine Monochloride as Catalysts 96

Seite

Rao, K. Bhaskara, and **G. Gopala Rao,** Studies in Ferrimetry. Part II. Determination of Hydroxylamine — Use of Copper Sulphate as Catalyst . . 100

Rao, K. Bhaskara, G. Jagga Rao and **G. Gopala Rao,** Vanadametry. Determination of Thallium(I) 181

Rao, K. Bhaskara, R. V. V. S. Murthi and **G. Gopala Rao,** Vanadametry. Determination of Thiocyanate. Use of Iodine Monochloride Catalyst . . 178

Saxena, R. S., Potentiometric Studies on the Composition of Cobalt Ferrocyanide Complex. With 6 Figures in the text 21

Schleicher, A., Katalyse und Induktion. X. Neue Theorie der Elektrolyse und der Redoxydationen 348

Schmidt, H.-J., Maßanalytische Bestimmung des Kaliums nach der Deadstop-Methode. Natriumtetraphenyloborat als Fällungsreagens und Thallium(I)-nitrat als Titrationsreagens. Mit 1 Textabbildung 321

Schuhknecht, W., Die flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen von Calcium neben großen Mengen von Natrium 338

Schulek, E., und **Z. L. Szabó,** Über die Reinheitsprüfung von Aminosäurepräparaten 405

Sen, B., Indirect Complexometric Titration of Sodium and Potassium with EDTA 2

Sharma, N. N., Cerate-Chromate Oxidemitry. Part II. Estimation of Formic and Oxalic Acids in their Mixtures 110

Vietti-Michelina, M., Trennung der α-, β- und γ-Dinitrophenole durch Papierelektrophorese 266

Vietti-Michelina, M., Trennung des *m*- und *p*-Nitrophenols durch Papierelektrophorese 267

Vietti-Michelina, M., Über die analytische Trennung der Salicylsäure von der Sulfosalicylsäure 346

Weiner, R., und **E. Ney,** Komplexometrische Titration von Chrom(III)-Ion 105

Willgallis, A., Beitrag zur flammenphotometrischen Alkalianalyse von Gesteinen. Mit 2 Textabbildungen 249

Ziegler, M., und **O. Glemser,** Nachweis von Titan mit Sulfosalicylsäure und Tetraphenylarsoniumsalz 17

Ziegler, M., und **O. Glemser,** Die Trennung des Eisens von Aluminium durch Extraktion als Tributylammonium-hexarhodanoferrat(III) . . . 19

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur (G. Gorbach; Ch. D. Hodgman, R. C. Weast und S. M. Selby; H. Fromherz; G.-O. Müller; S. Wehrli; W. Schulze; P. van Rysselberghe; W. H. Westphal) 200

Spektralanalyse (T. F. Borovik-Romanova; H. Feldkirchner und H. Krempl; Á. Bardócz und F. Varsányi; Á. Bardócz; E. Je. Vajnštejn und V. V. Korolev) 202

Säulenchromatographie (S. G. Mokrušin; G. C. Riggle und L. R. Crisp; U. Hollstein und B. Cazemier; H. G. Vevers und N. Millott; G. M. Gray) 204

Papierchromatographie (H.-H. Stroh; F. Micheel und P. Albers; F. Micheel und P. Albers; A. Jeanes, C. S. Wise und R. J. Dimler; H. C. Chakrabortty und D. P. Burma; F. Franks; J. Spiteri; F. Franks; N. A. Drake, W. J. Haines, R. E. Knauff und E. D. Nielson; I. Jakubec und M. Zahradníček; W. F. Pickering; W. F. Pickering (und E. B. Jacobs); S. Ker-

Seite

tes und M. Lederer; M. Lederer; R. G. De Carvalho und M. Lederer; Z. Tamura und M. Miyazaki; Z. Tamura und M. Miyazaki; I. Dragúnová und P. Langer; C. H. Bowden, N. F. Maclagan und J. H. Wilkinson). Mit 1 Textabbildung 205

Radiochemische Analyse (B. Bloom; R. E. Connally; S. E. Turner; W. H. Langham, W. J. Eversole, F. N. Hayes und T. T. Trujillo; F. L. Jackson und H. W. Lampe; J. L. Woodhead, A. J. Fudge und E. N. Jenkins; J. C. Dalton und G. A. Welch; R. P. Hamlen und W. S. Koski; A. A. Posdniakov; T. Kiba, S. Ohashi und S. Tada; E. M. Pearce, F. De Venuto, W. M. Fitch, H. E. Firschein und U. Westphal; T. N. Lahr, R. Olsen, G. I. Gleason und D. L. Tabern; W. B. Silker; G. V. Umamaheswararao und R. Krishnaswamy; Y. Yokoyama; A. Kant, J. P. Cali und H. D. Thompson) 211

Literatur (R. Herrman) 427

Cellophan-Farbdosimeter für Röntgenstrahlen (E. J. Henley und D. Richman) 428

Flammenphotometrie (V. W. Meloche; B. L. Vallee und A. F. Bartholomay) 428

Spektralphotometrie (Ch. V. Banks, P. G. Grimes und R. I. Bystroff; D. D. Tunnicliff) 429

Ultrarotspektralanalyse (B. M. Mitzner; S. T. Zenchelsky und J. S. Showell, N. R. Trenner, B. Arison und R. W. Walker; H. H. Hausdorff) 429

Säulenchromatographie (L. H. Gevantman, R. K. Main und L. M. Bryant) . 430

Gaschromatographie (J. Harley und V. Pretorius; J. R. Lotz und Ch. B. Willingham; H. G. Cassidy; K. Wencke; K. P. Dimick und J. Corse; E. I. Svencickij, N. I. Lulova, A. I. Tarasov und E. I. Zemskova; T. G. Andronikašvili und L. P. Kuz'mina; H. W. Patton und G. P. Touey; G. P. Touey; L. C. Browning und J. O. Watts; M. Dimbat, P. E. Porter und F. H. Stross; L. S. Čemodanova und N. M. Turkel'taub; L. Blom und L. Edelhausen; A. T. James; A. T. James und A. J. P. Martin) . . . 431

Papierchromatographie (G. G. Blake; G. G. Blake; W. J. van Gulik; S. P. Marion und J. Psihas; H. J. McDonald, E. W. Bermes jr. und H. G. Shepherd jr.; G. Haugaard und T. D. Kroner; H. Seiler, K. Artz und H. Erlenmeyer; E. L. Durrum; C. H. Honegger). Mit 1 Textabbildung . 437

Papierelektrophorese (H. Stegemann; Ch. M. Proctor; P. Hernández Andueza und S. Fojón-M.-Reboredo; A. K. Majumdar und H. G. Mukherjee; H. G. Mukherjee; A. Karler, Ch. L. Brown und P. L. Kirk; V. Jokl) . . 440

Coulometrische Bestimmungen (E. H. Swift; P. A. Shaffer jr., A. Briglio jr. und J. A. Brockman jr.; I. G. Bowen und V. H. Regener; L. Gierst; R. Müller und J. J. Lingane; J. M. Dunham und P. S. Farrington; J. J. Lingane und J. H. Kennedy; J. J. Lingane und J. H. Kennedy; K. W. Edwards und D. M. Kern; D. M. Kern und E. F. Orlemann) . . . 442

Polarographie (E. Barendrecht; G. Semerano und L. Riccoboni; J. Heyrowský; H. L. Kies und H. Nijon; J. Vogel und J. Říha; J. W. Ross, R. D. DeMars und I. Shain; H. Gerischer; R. P. Frankenthal und I. Shain; W. Hubicki und Z. Zychiewicz; W. Hubicki und J. Matysik; J. W. Martin und J. V. Westwood; R. H. Müller, R. L. Garman, M. E. Droz und J. G. Petras; J. Boeke und H. van Suchtelen; M. Prytz und T. Osterud; L. A. Matheson und N. Nichols; P. Delahay; F. C. Snowden und H. T. Page; H. M. Davies und J. Seabourne; J. Heyrovský und J. Forejt; P.-E. Wenger, D. Monnier und W. Bachmann-Chapuis; M. Ishibashi, T. Fujinaga und K. Kawamura; C. Calzolari und C. Furlani) 444

Amperometrie an zwei polarisierbaren Platinelektroden im System Kupfer(I)-ion/Kupfer(II)-bromid/Brom (J. J. Lingane und F. C. Anson; P. S. Farrington, D. J. Meier und E. H. Swift) 447

Hochfrequenztitrationen (Ju. Ju. Samitov und V. M. Gorochovskij; Ju. Ju. Samitov) 447

Anwendung von Thiosalzen in der Analyse (I. K. Taimni und R. P. Agarwal; G. B. S. Salaria; I. K. Taimni und G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria) . . 448

II. Analyse anorganischer Stoffe

Seite

Erdalkalien (F. Spindler und E. F. Wolf; L. Jankovits und L. Erdey; L. Jankovits; M. Ishibashi und T. Tsutsui) 113
Maßanalytische Bestimmung von Zink mit Kaliumhexacyanoferrat(II) (J. Bognár und L. Nagy) 114
Antimon (V. A. Nazarenko und N. V. Lebedeva; V. A. Nazarenko und N. V. Lebedeva) 115
Vanadium (F. H. Pollard, G. Nickless und A. J. Banister; I. Pais) 115
Sulfat (A. D. Miller) 116
Bestimmung von Selenspuren (K. L. Cheng; J. Hoste und J. Gillis) 117
Chrom (R. Vanossi; R. Vanossi) 117
Molybdän (S. I. Sinjakova und M. I. Glinkina) 118
Spektralphotometrische Bestimmungsmethode kleinster Lithiummengen (P. F. Thomason; V. I. Kuznecov) 275
Natrium, Kalium (W. Reeve und I. Christoffel; S. Okada, N. Watanabe und Y. Omote; L. B. Gulbransen; R. T. Pflaum und L. C. Howick) 275
Maßanalytische Bestimmungen von Silber, Blei, Quecksilber(I), Quecksilber(II), Wismut, Kupfer und Cadmium mit Mercaptophenylthiothiadiazolon (Bismuton) (J. Číhalík und J. Voráček; M. Malínek) 277
Spektralphotometrische Mikrobestimmung von gasförmigem Ammoniak (F. A. Gunther, J. B. Barkley, M. J. Kolbezen, R. C. Blinn und E. A. Staggs) 278
UV-spektralphotometrische Bestimmung von Nitrit (D. F. Kuemmel und M. G. Mellon) 278
Eisen (M. Fujimoto; M. Fujimoto; J. E. Banks und D. A. Skoog; J. E. Banks, J. F. Pennell und D. A. Skoog; H. M. Stevens) 279
Kobalt, Nickel (M. K. Joshi; M. K. Joshi; R. D. Whealy und S. O. Colgate; V. V. Oščapovski) 280
Platinmetalle (M. A. el Guebely; S. S. Berman und W. A. E. McBryde; A. D. Westland und F. E. Beamish; S. S. Berman, F. E. Baemish und W. A. E. McBryde; D. E. Ryan; R. Gilchrist und E. Wichers) 281
Störung der Wasserstoffperoxydbestimmung mit Permanganat durch Rhodanid (B. R. Sant) 353
Analyse von Peroxyverbindungen (L. J. Csányi und F. Solymosi) 353
Kalium (A. F. Findeis und T. de Vries; H. H. Willard und A. J. Boyle; R. E. Jentoft und R. J. Robinson) 353
Spektralphotometrische Berylliumbestimmung mit Eriochromcyanin R (S. Umemoto) 354
Erdalkalimetalle (P. S. Rogers, D. J. M. Bevan und J. W. Tomlinson) . . . 354
Trennung des Bariums-140 von Lanthan-140 (R. W. Perkins; G. K. Schweitzer und W. M. Jackson) 355
Mitfällung von Radium an Bariumsulfat (L. Gordon und K. Rowley; B. E. Marques; H. A. Doerner und W. M. Hoskins; H. Jucker und W. D. Treadwell) 355
Mikrobestimmung von Cadmium und Zink (I. I. M. Elbeih und A. M. Amin; I. I. M. Elbeih) 355
Quecksilber (A. K. Majumdar und S. Banerjee; A. K. Majumdar u. Mitarb.; J. J. Lingane und R. S. Kline; Y. Tanaka und S. Yamamoto) 356
Acidimetrische Bestimmung von Borsäure (W. Horsch) 357
Verfahren zur Trennung von Indium und Gallium (H. Hartkamp und H. Specker) 357
Thallium (N. T. Voskresenskaja) 357
Elektrochromatographische Trennung von Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+} und Nd^{3+} (M. Maki; M. Maki) 358
Seltene Erden (K. J. Shaver; C. R. Stine und L. Gordon; H. A. Doerner und W. M. Hoskins; Ch. V. Banks und D. W. Klingman; L. Holleck und L. Hartinger; T. L. Marple, E. P. Przybylowicz und D. N. Hume; G. Goffart; T. L. Marple und D. N. Hume; A. R. Tourky, I. M. Issa und A. M. Daess;

Seite

A. R. Tourky, I. M. Issa und A. M. Amin; Ch. V. Banks, J. L. Spooner und J. W. O'Laughlin; C. N. Reilley und C. M. Crawford) 358
Abtrennung von Makromengen Aktinium von Eisen und Aluminium (M. L. Salutsky und H. W. Kirby) 361
Germanium (K. Kimura, K. Saito und M. Asada; A. Tchakirian und P. Bévillard; K. Kimura, H. Sano und M. Asada; K. Kimura und M. Asada) 361
Nachweis von Zinn(II) (J. Waldmann; H. Meissner; Z. Tamure und K. Kawahara; P. Renaud) 362
Blei (G. L. Bate, D. S. Miller und J. L. Kulp; V. H. Dibeler und F. L. Mohler; C. B. Collins, R. M. Farquher und R. D. Russell; A. O. Nier; A. O. Nier) 363
Nachweis geringer Mengen von Titan(IV) (M. Fujimoto; M. Fujimoto; M. Fujimoto) 363
Zirkonium und Hafnium (R. B. Hahn und P. T. Joseph; G. Banerjee). . . . 364
Thorium (S. K. Datta; S. K. Datta; S. K. Datta; M. K. Rout; G. S. Deshmukh und I. Bokil; G. S. Deshmukh; G. Banerjee) 364
Bestimmung von Hypophosphit in Gegenwart von Phosphit (M. N. Sastri und Ch. Kalidas; M. N. Sastri und Ch. Radhakrishnamurthi) 366
Phosphate (T. Kato, Z. Hagiwara und M. Shiota; T. Kato und Z. Hagiwara) 366
Arsen (E. Bakács-Polgár und L. Szekeres) 367
Antimon (I. Kudo) 367
Untersuchungen über Metallsulfide (I. K. Taimni u. Mitarb.; I. K. Taimni und M. N. Srivastava) 367
Analysenmethoden für Gemische von Sulfid, Polysulfid, Sulfit, Sulfat, Thiostannat und Thiosulfat (N. N. Sevrjukov) 368
Trennung der Thionsäuren (Thioschwefelsäure und Polythionsäuren) durch eine neue Technik der Papierchromatographie (F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und D. J. Jones; F. H. Pollard) 369
Komplexometrische Sulfatbestimmung mit Diäthylentriaminpentaacetat (E. Wänninen; G. Schwarzenbach) 370
Präzisionsmethode zur elektrochemischen Abscheidung von Polonium (I. Feldman und M. Frisch; B. C. Eutsler, M. F. Milligan und M. L. Robbins) 370
Potentiometrische Bestimmung kleiner Mengen Chrom(III) (D. Monnier und P. Zwahlen; H. H. Willard und Ph. Young) 370
Molybdän (M. Fujimoto; M. Fujimoto; M.Bobtelsky; M. Bobtelsky und I. Yulius; J. F. Scaife; G. R. Waterbury und C. E. Bricker; M. S. Varde und V. T. Athavale). Mit 1 Textabbildung 371
Wolframat (A. Iguchi; A. Iguchi) 373
Uran (A. Krishen und H. Freiser; P. Souchay und J. Faucherre; T. K. S. Murthy) 373
Halogenide (V. J. Shiner jr. und M. L. Smith; V. J. Shiner jr. und M. L. Smith; Ph. W. West und H. Coll; M. Fujimoto; M. Fujimoto). Mit 1 Textabbildung 374
Nachweis von Mangan (R. Vanossi; R. Vanossi) 376
Eisen (L. Ginsburg, K. Millar und L. Gordon; M. Kiboku). 376
Spezifischer Nachweis des Kobalts (F. Feigl und D. Goldstein) 376

III. Analyse organischer Stoffe

Literatur (K. H. Bauer; R. Krzikalla) 33

1. Elementaranalyse

Neuere Entwicklung der quantitativen organischen Elementaranalyse (G. Kainz; G. Kainz) 33
Verwendung des thermischen Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat in der organischen Elementaranalyse (J. Körbl; A. Okáč und M. Vrchlabský; J. Körbl; M. O. Koršun und N. E. Gelman (Helman); J. Körbl und R. Přibil; J. Körbl) 34

Seite

Aufklärung der Fehlerquellen bei der Mikroanalyse organischer Verbindungen (H. Fujiwara und M. Kan; H. Fujiwara und M. Kan) 35
Kohlenstoffbestimmung in organischen Verbindungen (S. Ohashi; T. Kiba, S. Ohashi, T. Takagi und Y. Hirose; S. Ohashi; R. D. Hinkel und R. Raymond; D. D. van Slyke) 36
Halbmikrobestimmung von Nitro- und Nitrosogruppen (B. Buděšínský) . . 36
Stickstoffbestimmung (S. Ohashi; S. Ohashi; S. Ohashi und H. Makishima; S. Ohashi; F. Scheffer und W. Ziechmann). Mit 1 Textabbildung 37
Direkte Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen (M. O. Koršun; M. O. Koršun und Je. A. Bondarevskaja; I. J. Oita und H. S. Conway) 38

2. Qualitative und quantitative Analyse

Bestimmung organischer Acetylenverbindungen (S. Siggia; H. A. Iddles und C. E. Jackson) 39
Nachweis von Aminen als Tetraphenyloborate (F. E. Crane jr.; G. H. Gloss) 40
Abtrennung der flüchtigen Amine von Ammoniak und papierchromatographischer Nachweis der Amine nebeneinander (F. Schmidt und H.-U. Bauriedl; R. A. Clayton und F. M. Strong) 40
Komplexometrische Bestimmung quartärer Ammoniumsalze (B. Buděšínský und E. Vaníčková; J. Knabe; J. Knabe) 41
Bestimmung geringer Mengen Alkoxylgruppen in siliciumorganischen Verbindungen (S. V. Siavcillo und Je. A. Bondarevskaja; A. P. Kreškov und G. D. Nessonova) 43
Strukturnachweis von Ketonen und Mischungen mehrerer Ketone (H. Siegel und D. O. Schissler; D. W. Criddle und R. L. Le Tourneau) 43
Bestimmung von C-Methylgruppen (V. H. Tashinian, M. J. Baker und Ch. W. Koch) 43
Nachweis ungesättigter Fettsäuren am Papierchromatogramm (J. Fries, A. Holasek und H. Lieb) 44
IR-Spektren von Fumarsäureestern (W. L. Walton und R. B. Hughes) . . . 45
Polarographische Bestimmung von N,N′-Maleinylhydrazin (T. Takeuchi, N. Yokouchi und K. Onoda; T. Takeuchi, M. Furusawa und K. Onoda) . 45
Standardisierung der amperometrischen Bestimmung von Sulfhydrylgruppen mit Silbernitrat (B. C. Ray Sarkar und R. Sivaraman) 46
Übersicht über neue chromatographische Methoden zur Trennung von Kohlenhydraten (B. Lindberg; B. Lindberg und B. Wickberg) 46
Neues Fließmittel zur quantitativen Papierchromatographie von Zuckern (G. Giovannozzi-Sermanni) 46
Nachweis von Fructose und anderen Ketohexosen (R. K. Maurmeyer, E. M. Livingston und R. Michaels; R. K. Maurmeyer, E. M. Livingston und H. Zahnd) 46
Trennung und Identifizierung von Dithiocarbaminocarbonsäuren (R. Zahradník und V. Kobrle; L. Jenšovský) 47
Papierchromatographische Analyse von Mono-, Di- und Trinaphthalinsulfonsäuren (G. Spencer und V. Nield) 47
Fluorimetrische Bestimmung der isomeren β-Naphthylaminmonosulfosäuren (F. Čůta und J. Borecký) 48
Trennung und Nachweis von Pyridinmonocarbonsäuren (J. K. Chakrabarti und A. K. Guha) 49
Elektrophoretische Trennung und Nachweis von Allantoin, Allantoinsäure, Harnstoff und Glyoxylsäure (R. Zimmermann) 49
Komplexometrische Zuckerbestimmung (M. Potterat und H. Eschmann) . 215
Elution gewisser Kohlenhydrate (S. A. Barker, E. J. Bourne, A. B. Foster und R. B. Ward) 216
Reagens zum Sichtbarmachen von Ketosen auf Papierchromatogrammen (A. Heyrovský; A. Heyrovský) 216
Bestimmung von Glucosamin und Galaktosamin (S. Roseman und I. Daffner; L. A. Elson und W. T. J. Morgan; N. F. Boas) 217

Seite

Chromatographische Analyse mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe (A. J. Lindsey, E. Pash und J. R. Stanbury; P. Wedgewood und R. L. Cooper) 217
Bestimmung von Phenolen (B. T. Commins und A. J. Lindsey; B. T. Commins und A. J. Lindsey; B. T. Commins; A. J. Lindsey, E. Pash und J. R. Stanbury; B. T. Commins und A. J. Lindsey; B. T. Commins und A. J. Lindsey; B. T. Commins, R. L. Cooper und A. J. Lindsey; R. L. Cooper und A. J. Lindsey) 218
Bestimmung von kleinen Mengen 4-Methoxyphenol in 2-tert.-Butyl-4-methoxyphenol (D. R. Long und R. W. Neuzil) 219
Spektralphotometrische Bestimmung von Gallussäure in sehr kleinen Konzentrationen (Ch. Venkateswarlu, M. S. Das und V. T. Athavale; Ch. Venkateswarlu, M. S. Das und V. T. Athavale) 220
Bestimmung von Hydroxylgruppen organischer Verbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid (G. A. Stenmark und F. T. Weiss; F. R. Brooks, L. Lykken, W. B. Milligan, H. R. Nebeker und V. Zahn) 448
Photometrische Mikrobestimmung von esterartig gebundenen Acylgruppen (E. Bayer und K.-H. Reuther) 449
Papierchromatographische Auftrennung von hydroxylierten und bromierten Fettsäuren (H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch; W. Matthias; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch) 450
Identifizierung verzweigter gesättigter Fettsäuren durch Debye-Scherrer-Aufnahme der Silbersalze (D. L. Guertin, S. E. Wiberley, W. H. Bauer und J. Fisher; F. W. Matthews, G. G. Warren und J. H. Michell) 450
Bestimmung von Acetylgruppen (A. Chaney und M. L. Wolfrom; B. Budĕšínský). Mit 2 Textabbildungen 451
Chromatographische Trennung von Gemischen der Diglycerinmonophosphorsäuren (W. Fiers und J. Stockx; J. Stockx und L. Vandendriessche) 453
Bestimmung von Acetol (C. G. Huggins und O. N. Miller; S. D. Barker und W. H. Summerson; A. A. Forist und J. C. Speck jr.; E. Werle und P. Stiess) 453
Colorimetrische Bestimmung von γ-Butyrolacton und dessen Derivaten (S. Mizukami und K. Nagata) 455
UV-Absorption von Acetessigester (F. N. McMillan) 455
Mikrobestimmung der Nitrilgruppe in acylierten Nitrilen der Aldonsäuren (B. Berinzaghi) 455
Mikrobestimmung primärer aromatischer Amine (D. Shimoe) 456
Hochfrequenztitration substituierter Aniline in Eisessig (W. T. Lippincott und A. Timnick; A. H. Johnson und A. Timnick) 456
Bestimmung der Fulvosäuren (T. Béres und I. Király) 456
UR-Absorption von 2,3,4,6-Tetramethylpyridin (S. Tanaka und H. Arakawa) 457
Nachweis und quantitative Bestimmung von 2,3-Cyclopentenopyridin (S. Tanaka und H. Arakawa) 457

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Literatur (E. Mundinger) 283
Papierchromatographischer Nachweis von Stärkesirup in Lebensmitteln (K. Täufel und A. Greiner; A. Jeanes, O. S. Wise und R. J. Dimler; J. L. Buchan und R. T. Savage) 284
Beitrag zur mikrochemischen Weinanalyse (G. Gorbach und H. Pfrimer; H. Zukriegel) 284
Spektrophotometrische Bestimmung zugesetzter Fremdstoffe in Whisky (M. J. Pro und R. A. Nelson; M. J. Pro u. Mitarb.; M. J. Pro und R. A. Nelson; R. H. Ettinger, L. R. Goldbaum und L. H. Smith) 285

Seite

Mikroskopischer Nachweis von Apfelmark in Konfitüren und Marmeladen (H. Ludwig) 286
Bestimmung des Stärke- und Trockensubstanzgehaltes von Kartoffeln mit Hilfe des spezifischen Gewichts (L. Gisiger und A. Metzger) 287
Verfahren zum Nachweis von antiseptischen quaternären Ammoniumbasen in Milch, Obstsäften, Bier und Wein (I. Garcia und J. Couerbe) 288
Empfindliche Nachweisreaktion von Rohrzucker in Trockenmilch (L. S. Malowan) 288
Vitamine (E. Kaiser und B. M. Kagan; Ju. M. Ostrovskij; J. Sedlák; P. Zuman; K. Blaim; A. Emmerie und C. Engel) 288
Bestimmung des Piperingehaltes von Pfeffer (L. A. Lee; C. E. Bricker und H. R. Johnson; M. Beroza) 290

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur (F. A. Gunther und R. C. Blinn; R. Houwink) 49
Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Germanium in Lignit und Kohlen (H. Nishida) 51
Untersuchungen an Steinkohlenteerfarben (Ch. Stein) 51
Bestimmung von Chrom und Vanadium in Aluminiumoxyd-Siliciumoxyd-Crackkatalysatoren (T. A. Hiett und P. Kobetz) 51
Bestimmung von Platin in den Katalysatoren der Petroleumindustrie durch Röntgenstrahlenfluorescenz (E. L. Gunn) 52
Nachweis von Paraffin in Wachsgemischen (W. Hessler; W. Hessler) 52
Bestimmung der Kohlenwasserstoffzusammensetzung und des Molekulargewichtes von Erdölfraktionen mit Hilfe von Nomogrammen (J. Cornelissen und H. I. Waterman) 52
Papierchromatographische Trennung von Porphyrinverbindungen aus Rohöl (H. N. Dunning und J. K. Carlton; S. Groennings) 53
Schnellbestimmung des Chlorgehalts von hydrochloriertem Gummi (G. Schuur und A. Klootwijk) 53
Papierchromatographischer Nachweis von Vulkanisationsbeschleunigern und Antioxydantien in Gummi (J. W. H. Zijp; J. W. H. Zijp; J. W. H. Zijp; C. L. Hilton und J. E. Newell) 54
Bestimmung von Acrylsäurenitril (A. P. Zenentjev und S. I. Obtemperanskaja) 57
Bestimmung der Feuchtigkeit in Acrylatpulvern (C. F. Roth und J. Mitchell jr.; E. D. Peters und J. L. Jungnickel) 57
Bestimmung von Phenolgruppen in Ligninpräparaten (J. P. Butler und T. P. Czepiel; J. S. Fritz und R. T. Keen) 57
Ermittlung des Gehaltes an Sulfatverunreinigungen in Nitrocellulose (S. Helf, T. C. Castorina, C. G. White und R. J. Graybush) 58
Bestimmung der Methyl-ε-caprolactame neben ε-Caprolactam (J. Franc) 58
Bestimmung von freiem Phenol und o-Kresol in Phenolharzen vom Novolak- und Resoltyp (S. Hudeček und D. Beranová; S. Hudeček; R. L. Reid und M. Lederer; J. Haslam, S. M. A. Whettem und G. Newlands) 59
Bestimmung von Phenolharzen (M. H. Swann und D. J. Weil) 59
Analyse von Harnstoff-Formaldehydkondensaten (J. Seidl und M. Vašta; J. I. de Jong; M. Vašta und V. Ulbrich) 60
Differenzierte Titration von Tripeptiden und Diketopiperazinen in Polykondensationsprodukten des Glycinäthylesters (K. T. Porošin, T. D. Kozarenko und Ju. I. Churgin) 60
Bestimmung von Nitrofurazon (5-Nitro-2-furaldehydsemicarbazon) (H. J. M. van Zijl und N. Goossens; S. S. Thompson) 61
Bestimmung von Spuren von Nicarbazin im Kükenfutter (C. C. Porter) . . 61
Colorimetrische Bestimmung von Acetyl-(p-nitrophenyl)-sulfanilamid (APNPS) in Futtermitteln (J. W. Cavett; C. A. Bratton und E. K. Marshall jr.) 62

Seite

Bestimmung von 4-Nitrophenylarsonsäure (4-Nitro) in Futtermitteln (J. W. Cavett) . . . 62
Prüfung auf Dinitrodiphenylsulfonyläthylendiamin in Futtermitteln (J. W. Cavett) . . . 63
Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl, Äthylalkohol und Wasser in Kölnischwasser und Parfümen (A. Ady und L. Hunyady) . . . 63
Bestimmung von Dithioglykolsäure in Thioglykolsäurepräparaten (M. Pesez) 64
Flammenphotometrische Bestimmung des Magnesiums in Bodenauszügen und Pflanzenaschen (K. Scharrer und K. Mengel) . . . 65
Trennung und Bestimmung von organischen Säuren in Tabak (M. K. Mikhailov; C. E. Dent) . . . 65
Bestimmung des Unverseifbaren in Ölen (R. I. Bragdon) . . . 66
Dielektrische Schnellmethode zur Bestimmung des Ölgehalts von Safflor- und Sonnenblumensaat (W. H. Hunt u. Mitarb.; W. H. Hunt, M. H. Neustadt, J. R. Hart und L. Zeleny; R. M. Johnson, W. H. Hunt, M. H. Neustadt und L. Zeleny) . . . 66
Bestimmung von Gossypol in rohen Baumwollsamenölen (W. A. Pons jr., D. Mitcham, R. T. O'Connor und M. F. Stansbury; W. A. Pons jr., C. L. Hoffpauir und R. T. O'Connor; W. J. Miller; W. A. Pons jr. und C. L. Hoffpauir) . . . 67
Bestimmung der Verteilungskoeffizienten von Carotinoiden (F. J. Petracek und L. Zechmeister) . . . 67
Schädlingsbekämpfungsmittel (L. C. Mitchell; L. C. Mitchell; H. L. Williams, W. E. Dale und J. P. Sweeney; D. Firestone und P. J. Vollmer; H. L. Williams und J. P. Sweeney; H. A. Jones, G. F. Kerbey und E. J. Incho; H. A. Jones, H. J. Ackermann und M. E. Webster; W. C. E. Bouwman und L. Westenberg) . . . 68
Verteilungschromatographische Bestimmung von Cyclohexanon in technischem Methylcyclohexanon (J. Franc; J. Franc; J. Franc und J. Latinák; G. R. Lappin und L. C. Clark) . . . 70
Polarographische Bestimmung von 2, 3, 5, 6-Tetrachlornitrobenzol (TCNB) im technischen Produkt (J. Kováč) . . . 71
Analyse von Reinigungsmitteln (J. Vallée) . . . 71
Wasseruntersuchung (K. Sugawara, T. Koyama und N. Kawasaki; K. Sugawara, T. Koyama und N. Kawasaki; K. Sugawara, M. Tanaka und S. Kanamori; M. Tanaka und S. Kanamori; E. Schirm) . . . 119
Analyse kleinster Metall- und Legierungsproben (C. L. Brown und P. L. Kirk; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und I. I. M. Elbeih). Mit 1 Textabbildung . . . 120
Bestimmung des Kupfers in Aluminiumlegierungen (F. Oehlmann; D. Jentzsch u. Mitarb.; A. Jewsbury; A. E. Martin) . . . 121
Schnellbestimmung von Silicium und Mangan in Aluminiumlegierungen (C. Freitag; F. Fuchshuber) . . . 122
Mikroelektrolytische Bestimmung von Blei als Bleidioxyd in Zinn- und Bleilegierungen (Ch. Cimerman und M. Ariel) . . . 122
Bestimmung von Bleisulfat (G. Gabrielson; F. P. Treadwell) . . . 123
Sauerstoffbestimmung in Titanmetall (D. H. Wilkins und J. F. Fleischer; R. S. McDonald, J. E. Fagel jr. und E. W. Balis) . . . 123
Polarographische Bestimmung von Chrom in Chrom-Molybdänlegierungen (D. G. Higgs; G. H. Bush und D. G. Higgs) . . . 124
Eisen, Stahl (C. Frick und K. F. Lauer; H. Pfundt und H. Krempl; L. J. A. Haywood und P. Sutcliffe; T. R. Williams und R. R. T. Morgan; D. G. Gage; H. H. Willard und J. A. Dean; R. J. Hynek und L. J. Wrangell; E. J. Dubox und A. M. Mayoral; K. L. Cheng; K. L. Cheng; J. Hoste und J. Gillis) . . . 124
Photometrische Chrombestimmung in Ferrochrom (S. Mizoguchi) . . . 128
Antimonbestimmung in Erzen und Konzentraten (J. Doležal und P. Beran) 129
Colorimetrische Bestimmung von Niob und Tantal in Erzen (F. V. Zaikovskij; F. V. Zaikowskij) . . . 129

Seite

Bestimmung des Sulfidschwefels in Mineralien (A. R. V. Murthy, V. A. Narayan und M. R. A. Rao; B. S. Rao und M. R. A. Rao; A. R. V. Murthy). Mit 1 Textabbildung 130
Flammenphotometrische Analyse von Oxydkathoden (J. Ádám, K. Ettre, Gy. Gergely und F. P. Váradi; Gy. Gergely und F. P. Váradi) 131
Maßanalytische Schnellbestimmung der Kieselsäure in fluorhaltigen Stoffen (löslichen und unlöslichen Fluoriden) (I. Sajó und L. Barna; I. Sajó) . . 131
Bestimmung von Borsäure, freier Fluorborwasserstoffsäure und Bleifluoborat in Bleielektrolyten (A. S. Gosteva und T. W. Sinicyna) 132
Titration von Mineralsäuren und Mineralsäuregemischen (S. K. Čirkov) . . 132
Untersuchung der SO_2-Gase in Schwefelsäurefabriken (F. S. Maron und B. P. Volgin) 133
Polarographische Bestimmung von elementarem Schwefel in Petroleum und seinen Fraktionen (H. V. Drushel, J. F. Miller, W. Hubis und R. O. Clark; M. E. Hall) 133
Anodische Polarographie von Schwefelverbindungen in Petroleum und seinen Fraktionen (H. V. Drushel und J. F. Miller) 134
Quantitative Bestimmung kleiner Olefingehalte in Petroleum (F. A. Leisey und J. F. Grutsch) 134
Thiophennachweis in Rohöl (C. J. Thompson, H. J. Coleman, L. Mikkelsen, D. Yee, C. C. Ward und H. T. Rall) 135
Trennung von Porphyrinen durch Papierchromatographie (M. Blumer) . . 135
Papierchromatographischer Nachweis von Antioxydantien (K. F. Gander; K. F. Gander) 135
Bestimmung kleiner Mengen Kupfer, Nickel, Zink und Mangan in pflanzlichem Material (J. Szurman) 136
Cellulose- bzw. Rohfaserbestimmung (K. Stolk; A. G. Norman und S. H. Jenkins; E. W. Crampton und L. A. Maynard; F. J. Viles jr. und L. Silverman; W. A. C. Campen; F. Holdefleiß) 136
Polarographische Bestimmung von Gossypol (A. L. Markman und S. N. Kolesov) 137
Colorimetrische Bestimmung von 3-Nitro-4-hydroxyphenylarsonsäure in Futtermitteln (J. W. Cavett) 137
Bestimmung oberflächenaktiver Sulfate und Sulfonate (M. Doležil) 138
Literatur (H. Kretschmar) 291
Spurenanalyse von Verunreinigungen in Edelgasen (M. Servigne, P. Guérin de Montgareuil und D. Dominé) 292
Wasseruntersuchung (A. B. C. M.-S. A. C. Committee on Methods for the Analysis of Trade Effluents; A. B. C. M.-S. A. C. Comittee on Methods for the Analysis of Trade Effluents; A. D. Westland und R. R. Langford; B. M. G. Zwicker und R. J. Robinson; I. Iwasaki, S. Utsumi, K. Hagino und T. Ozawa; D. M. Zall, D. Fisher und M. Q. Garner; J. G. Sherratt; D. H. Feldman und J. C. Cavagnol; H. J. Werner und J. F. Christman; A. A. Rosen, F. M. Middleton und N. W. Taylor). Mit 1 Textabbildung 292
Bestimmung von Mengen unter 0,01% an Kohlenstoff in Natrium (L. P. Pepkowitz und J. T. Porter II; L. P. Pepkowitz und W. D. Moak; D. D. van van Slyke und J. Folch) 297
Gravimetrische Schnellbestimmung des Aluminiums als Oxinat in Kupferlegierungen (D. A. Detmar und H. C. van Aller) 297
Flammenphotometrische Bestimmungsmethode von Gallium im Konzentrationsbereich von 0,05% bis 10% in Kupfer-Gallium-Legierungen (V. W. Meloche und B. L. Beck) 298
Colorimetrische Bestimmung des Aluminiums mit Aluminon in Aluminiumkorrosionsprodukten (C. Groot, R. M. Peekema und V. H. Troutner) . . 298
Bestimmung von Antimon in Indiumantimonid (M. C. Bachelder und P. M. Sparrow) 299
Bestimmung kleiner Mengen Thallium in Blei (E. N. Castells und A. H. Guerrero) 299

Seite

Bromatometrische Bestimmung von Antimon in Hartblei (E. G. Brown, I. P. Forshaw und T. J. Hayes; R. M. Black) 300
Colorimetrische Bestimmung von Beryllium in Titanlegierungen (L. C. Covington und M. J. Miles; F. A. Vinci) 300
Bestimmung von Magnesium und Eisen in Titan und seinen Legierungen (L. M. Budanova, L. A. Neenaševa und T. V. Matrosova) 300
Titanbestimmung in Titanerzen und Titanmetall (H. V. Malmstadt und Ch. B. Roberts; H. V. Malmstadt und Ch. B. Roberts; H. V. Malmstadt und Ch. B. Roberts) 301
Sauerstoffbestimmung in Titan, Zirkonium, Chrom, Vanadium und Stahl (M. Codell und G. Norwitz; M. Codell und G. Norwitz) 302
Bestimmung von Mikromengen Cadmium in Uran (R. H. Rodríguez-Pasqués und J. F. Possidoni-de-Albinati) 302
Spektrophotometrische Bestimmung von Molybdän in Uran-Molybdän-Legierungen (A. Bacon und G. W. C. Milner; A. Bacon und G. W. C. Milner) 303
Eisen, Stahl (J. A. Dean und J. H. Lady; H. H. Willard und N. K. Tang; A. J. Boyle und D. F. Musser; R. I. Parker; S. Wakamatsu; H. Gotô und S. Watanabe; H. Gotô und S. Watanabe; N. Backstrom, S. Heiskanen und U. Ilme; Ju. A. Kljačko und O. D. Larina) 303
Bestimmung geringer Mengen von Niob in Titan(IV)-chlorid (R. S. Tramm und K. S. Pevsner) 306
Komplexometrische Calcium- und Magnesiumbestimmung in Hochofenschlacke (I. N. Basilevskaja) 307
Schnellbestimmung von Eisen in der Schlacke von Stahlschmelzen, besonders in Thomasschlacke (H.-J. Kopineck) 307
Komplexometrische Thoriumbestimmung in Glühstrümpfen und in Gläsern (M. Malát, J. Pelikan und V. Suk; V. Suk, M. Malát und O. Ryba) . . 307
Natriumbestimmung im Natronkalkglas (K. K. Kolobova und V. A. Geresimova) 308
Verfahren zur Schnellbestimmung von Kalium (und Natrium) in Gläsern (V. L. Indenbom, C. A. Karčmar, L. F. Jurkov und B. M. Gluchovskoi; V. L. Indenbom) 308
Braunkohlenteer (W. Presting und K. Steinbach; R. Klimke) 377
Erdölprodukte (D. M. Zall, R. E. McMichael und D. W. Fisher; P. B. Gerhardt und G. V. Dyroff; D. H. Lichtenfels, S. A. Fleck, F. H. Burow und N. D. Coggeshall; D. H. Lichtenfels, S. A. Fleck und F. H. Burow; L. W. Taylor und L. C. Jones jr.; A. J. Allen und R. G. Franklin; M. B. Epstein, Ch. B. Willingham, B. J. Mair und F. D. Rossini; H. E. Lumpkin; F. W. Melpolder, R. A. Brown, T. A. Washall, W. Doherty und C. E. Headington; A. L. Jones und E. C. Milberger; F. W. Rakowski und R. A. Hunt jr.; Institute of Petroleum, London; R. A. Hunt) 378
Bestimmung des Gesamtschwefels in pflanzlichen Substanzen (K. Scharrer und H. Munk) 381
Papierelektrophoretische Untersuchung der löslichen Proteide grüner Blätter (W. Kanngießer; W. Kanngießer) 381
Bestimmung des Stärkegehaltes stärkehaltiger Stoffe (J. Holló und J. Szejtli; L. Coton u. Mitarb.) 382
Schnellverfahren zur Bestimmung der Pentosane in Holz (K. Kürschner) . 382
Bestimmung der Hemicellulose in Pflanzen (K. T. Williams und A. Bevenue) 383
Identifizierung natürlicher Tanninextrakte (L. W. Haddaway) 383
Papierchromatographische Untersuchung der synthetischen Gerbstoffe (Gy. Vágó und I. Malovecz) 383
Bestimmung von freiem und gebundenem Inosit in keimendem Hafer (A. Darbre und F. W. Norris; B. E. Northam und F. W. Norris; F. W. Norris und A. Darbre; V. R. Potter und C. A. Elvehjem) 384
Mikrobiologische Methode der Nitratbestimmung (G. B. Garner, J. S. Baumstark, M. E. Muhrer und W. H. Pfander) 385

Seite

Untersuchung von plastischen Massen (L. Fanica) 385
Gummi (C. W. Wadelin; J. W. H. Zijp; J. W. H. Zijp; J. W. H. Zijp) . . . 385
Mikroanalytische Bestimmung von Chlor in polymerisiertem und copolymerisiertem Vinylchlorid (J. M. Bather). Mit 1 Textabbildung 389
Analyse von Mischungen von ε-Aminocapronsäure, Hexamethylendiamin und p-Diaminodicyclohexylmethan (M. Clasper, J. Haslam und E. F. Mooney; M. Clasper, J. Haslam und E. F. Mooney) 390
Quantitative Bestimmung der Endgruppen im Polycaprolactam (V. A. Mjagkov und A. B. Pakšver) 391
Bestimmung insecticider Wirkstoffe, die die 3,4-Methylendioxyphenylgruppe enthalten (M. Beroza) 391
Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Dimethylolharnstoff (M. Vašta und J. Seidl; J. Mitchell und D. M. Smith) 392
Bestimmung von Chlorex im Gemisch mit Dichloräthan (Z. N. Roginskaja und A. I. Finkelštein) 392
Bestimmung von Dialkylphosphiten und Trialkylphosphiten in Mischungen beider Substanzen (D. N. Bernhart und K. H. Rattenbury) 393
Bestimmung kleinster Mengen Dialkylphosphite in Gegenwart von Trialkylphosphiten, Phosphaten und Phosphonaten (S. Sass und J. Cassidy) . . 393
Gehaltsbestimmung von wäßrigen Äthanol-Isopropanolmischungen (F. Strache und E. Martienssen) 394
Elektrometrische Titriermethoden zur Bestimmung oberflächenaktiver Substanzen (S. Musha, M. Itō, Y. Asano und T. Yanagi) 394
Atmosphärische Luft (R. A. Friedel; S. Ašperger und I. Murati; B. L. Moldawski; A. Stock und F. Cucuel; L. J. Kuhns, R. H. Forsyth und J. F. Masi; Ph. W. West und G. C. Gaeke; F. D. Kriworučko und N. M. Turkel'taub; M. I. Tarenko; A. Šmuk und A. Borosdina) 457
Gerät zur manometrischen Bestimmung von Sauerstoff (R. Uggla) 460
Bestimmung kleiner Schwankungen der Ozonkonzentration in einem Sauerstoffstrom (W. J. Burlant und W. A. Cannon) 460
Spektrophotometrische Eisenbestimmung in Zinn- und Bleilegierungen mit o-Phenanthrolin (K. Ota) 460
Titan-Sauerstofflegierungen, Bestimmung des freien Titans (M. E. Straumanis, C. H. Cheng und A. W. Schlechten) 460
Direkte maßanalytische Bestimmung von Natrium in ungereinigtem Industriesalz (F. Kawamura und H. Namiki) 461
Bestimmung von Spuren Quecksilber in den Röstrückständen der Quecksilbererze (S. Ašperger und D. Pavlović; S. Ašperger und I. Murati) . . 461
Anwendung von Natrium-Äthylendiamintetraacetat bei der Emanationsbestimmung des Radiums (V. I. Špicyn, K. B. Zaborenko und S. A. Brusilovskij) 461
Alkalimetrische Bestimmung von Aluminium (H. L. Watts und D. W. Utley) 462
Spektrophotometrische Bestimmungsmethode von Kieselsäure in Thoriumoxyd (O. Menis und D. L. Manning) 462
Bestimmung von Stickstoff in Nitrat-Chloridmischungen (O. W. Ford) . . 463
Schnellbestimmung von Arsen in Eisen, Stahl, Erzen und Sintererzen (A. Tominaga und S. Watanabe) 463
Sulfatbestimmung im Portlandzement (E. V. Donskaja und M. G. Volkova) 464
Genaue Schnellmethode der fluorimetrischen Uranbestimmung in Erzen (F. A. Centanni, A. M. Ross und M. A. DeSesa) 464

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Übersicht über die Anwendung chromatographischer Methoden in der Arzneimittelkontrolle (Z. Jung und J. Vacek) 71
Titration von Drogen und Chemikalien in nichtwäßriger Lösung (T. Kashima und K. Kanō; T. Kashima und K. Kanō; C. W. Pifer und E. G. Wollish) 71

Seite

Ersatz des Natriumsulfids durch Thioacetamid bei der Arzneimitteluntersuchung (H. Häussermann und E. Fritz) 72
Schwefelbestimmung in pharmazeutisch verwendeten Präparaten (H. Bräuniger und S. Mengering; K. Tettweiler und W. Pilz; G. Anderegg, H. Flaschka, K. Sallmann und G. Schwarzenbach) 72
Colorimetrische Bestimmung von N-Sulfanilyl-N′-n-butylcarbamid (Invenol) (A. Häussler; A. Häussler; A. Häussler und L. Ther; A. Häussler) . . . 73
Vergleichende Untersuchungen über die Kobaltreaktion der Barbitale (W. Lang) 73
Radiometrische Bestimmungsmethode für Phenobarbital (M. Paikoff und J. E. Christian; L. Goldbaum) 74
Bestimmung der Derivate der Thiobarbitursäure und des 4-Methyl-2-thiouracils in pharmazeutischen Zubereitungen (O. Manoušek und P. Zuman) 74
Bestimmung von Sulfonamiden in Gemischen (I. Jakubec und M. Zahradníček; I. Jakubec) 75
Nachweismethoden für Vanillin, Äthylvanillin und Cumarin (J. M. Landolfi und R. R. Molina; A. Maurel und S. Lalement) 75
Titration einiger Derivate von 4-Hydroxycumarin (F. Jančik und J. Körbl) 76
Nachweis der Anthrachinonderivate in Sennesblättern (L. Kraus) 76
Colorimetrische Bestimmung von Carvon in Oleum Carvi (D. H. E. Tattje) 76
Bestimmung von Santonin (K. Yamaguchi, T. Tabata und K. Bando; K. Yamaguchi, S. Fukushima, M. Ito und K. Bando; K. Yamaguchi, S. Fukushima, M. Ito und K. Bando; T. Omura, Y. Kimura und H. Murayama) 77
Nachweis und Bestimmung von Methylandrostendiol in Tabletten (Z. Ledvinová und I. M. Hais) 77
Fällung von Polyvinylpyrrolidon (K. Zipf; R. Ammon und W. Nübling) 78
Bestimmung von Antimalariamitteln auf Basis des 4-Aminochinolins (E. W. McChesney, H. S. Wyzan und J. P. McAuliff; B. B. Brodie, S. Udenfriend, W. Dill und T. Chenkin) 78
Polarographische Bestimmung von Endiaron (V. Volková und F. Icha) . . 79
Schnellbestimmung von Schwefelkohlenstoff in Piperazin-Schwefelkohlenstoffverbindungen (R. E. Booth und E. H. Jensen) 79
Papierchromatographische Trennung von Xanthinderivaten (T. Inoue; K. V. Giri und N. A. N. Rao; K. V. Giri u. Mitarb.) 80
Spektrophotometrische Bestimmung von Tetracyclinhydrochlorid (M. H. Woolford jr. und F. S. Chiccarelli) 80
Pharmazeutisch-chemischer Analysengang (P. Fischer und A. Bürgin) . . . 221
Hochfrequenztitrationen in der pharmazeutischen Analyse (J. Allen, E. T. Geddes und R. E. Stuckey; J. P. Dowdall, D. V. Sinkinson und H. Stretch; G. G. Blake) 221
Analyse von pharmazeutisch verwendeten Metallkomplexen des Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA)-Ions (H. Abdine; H. Flaschka und H. Abdine) 222
Fluorescenzanalyse von Drogen (T. Tabata und Y. Ichimura; Y. Ichimura und T. Tabata) 223
Für pflanzliche Herzgifte charakteristische Farbreaktion (G. Siewert) . . . 223
Digitalisglykoside (E. H. B. Sellwood; D. H. E. Tattje; D. H. E. Tattje; I. Gyenes; K. B. Jensen; K. B. Jensen; G. Grimmer) 223
Trennung der Flavonglykoside und ihrer Aglykone (L. Hörhammer und H. Wagner; R. Hänsel und L. Hörhammer; E. Hecker) 226
Nachweis von Triterpen-Glykosiden (I. Belič; R. Neher und A. Wettstein) . 227
Photometrische Bestimmung von g-Strophanthin neben Invertzucker (J. Richter; J. Richter) 227
Papierchromatographie von Khellin, Visnagin und Khellolglucosid (O. Dann und G. Illing) 228
Alkaloide (S. Makisumi und H. Kawano; G. Borgwardt; M. Masui, H. Sayo und Y. Wada; M. Čihaková und J. Zýka; K. Macek, J. Hacaperkova und B. Kakáč; L. R. Goldbaum und L. Kazyak; M. Schmall, E. G. Wollish

Seite

und E. G. E. Shafer; K. Lénárd; E. Schmidt; P. Luis; P. Luis; P. Luis und J. B. Niederl; B. T. Cromwell; V. Parrák; V. Parrák; J. Büchi und H. Schumacher; G. Nadeau; G. J. Mannering, A. C. Dixon, N. V. Carrol und O. B. Cope; J. Levine und H. Fischbach; J. A. C. van Pinxteren, M. E. Verloop und D. Westerink; H. Flaschka u. Mitarb.; M. J. Pro, R. A. Nelson, W. P. Butler und A. P. Mathers; O. Aklin und J. Dürst; J. Holubek und J. Volke; B. Buděšínský; M. S. El Ridi, K. Khalifa und A. Manoon; A. H. Witte; A. Vogel; J. Holubek; S. Pfeifer und W. Keller; J. Holubek; T. Kariyone und T. Inoue; E. F. McFarren; J. L. Lach, D. M. Patel und S. M. Blaug; S. Akiya, Y. Nakazawa und S. Ishikura; P. Horák und S. Kudrnáč; I. Gyenes; I. Gyenes und K. Szász; C. Morton und E. H. Tinley; J. Reichelt; A. O. Gettler und I. Sunshine; J. Reichelt; C. R. Szalkowski und W. J. Mader) 228

4. Analyse von biologischem Material

Literatur (D. Mücke) 138
Flammenphotometrische Natrium- und Kaliumbestimmung im Serum (H. Plagnol und M. Bredillet) 139
Mikrobestimmung von Magnesium in biologischem Material mit 8-Hydroxychinolin (J. Davidson; E. J. Butler und A. C. Field) 139
Spektralphotometrische Bestimmung von Magnesium mit Eriochromschwarz T im Blutserum (R. M. Levine und J. R. Cummings) 140
Bestimmung von Calcium im Blutserum (A. Steber) 140
Mikrobestimmung des Quecksilbers in biologischen Materialien (F. R. Barrett; J. Cholak und D. M. Hubbard; E. P. Laug und K. W. Nelson; J. Cholak und D. M. Hubbard; D. M. Hubbard; I. B. Suprunovich; D. M. Hubbard und E. W. Scott; D. M. Hubbard) 141
Mikrobestimmung von Phosphor in biologischem Material (P. S. Chen jr., T. Y. Toribara und H. Warner; R. Ammon und K. Hinsberg; O. H. Lowry N. R. Roberts, K. Y. Leiner, M. L. Wu und A. L. Farr) 142
Auftreten von Schwefelwasserstoff in Bakterienkulturen (A. B. Černomordik) 143
Bestimmung von proteingebundenem Jod in minimalen Mengen Blutserum oder -plasma (J. Fischl; F. M. Šemjakin, V. A. Volkova und A. S. Božko) 143
Photometrische Bestimmung von zwei Azotrijodthyroninen (G. Barac und O. Quadens) 144
Bestimmung der Linol-, Linolen- und Arachidonsäure (F. Corsini; B. W. Beadle und H. R. Kraybill) 144
Chromatographische Trennung von Phospholipoiden (D. N. Rhodes) 145
Anwendung der Gegenstromverteilung auf die Phospholipoidchemie (J. Olley) 145
Spektrophotometrische Mikrobestimmung von Cholin (D. J. Kushner; H. D. Appleton, B. N. la Du jr., B. B. Levy, J. M. Steele und B. B. Brodie) 145
Nachweis, Bestimmung und Identifizierung von Barbitursäurederivaten in biologischem Material (P. M. G. Broughton) 146
Aminosäuren (R. Schober, I. Prinz und W. Christ; J. Barrollier, J. Heilman und E. Watzke; J. Barrollier; L. B. Rockland und J. C. Underwood; L. B. Rockland und M. S. Dunn; L. B. Rockland und J. C. Underwood; E. Pfeil und H.-J. Goldbach; B. Buděšínský; K. L. Cheng und R. H. Bray; W. A. Schroeder, L. M. Kay und R. S. Mills; G. Meland und M. I. Blake; Y. Avi-Dor und J. Mager; K. Nakamura und F. Binkley; J. Mager und E. D. Bergmann; J. A. Král, M. Kútová, A. Ženíšek, E. Krejčí und I. Stolz; F. Jančík, F. Buben und J. Körbl; I. R. Hunter, K. P. Dimick und J. W. Corse; A. T. James und A. J. P. Martin; N. H. Ray; A. Kofler, N. Delande und A. Lacourt) 146
Bestimmung von Kreatin, Kreatinin, Arginin, Guanidinoessigsäure, Guanidin und Methylguanidin in biologischen Flüssigkeiten (J. F. van Pilsum, R. P. Martin, E. Kito und J. Hess) 151
Nachweis und Bestimmung der p-Aminobenzoesäure (L. A. Mochov und Ju. F. Udalov) 153

Seite

Bestimmung von Glykogen in Leber und Muskeln (N. V. Carroll, R. W. Longley und J. H. Roe) 153
Bestimmung kleiner Mengen Inulin in Plasma und Harn (A. Heyrovský) 154
Dextranbestimmung in Blut und Harn mit Anthron (J. H. Roe) 154
Papierchromatographische Charakterisierung von Heparin, Heparinoiden und heparinartigen Stoffen (W. Awe und K. D. Stüdemann) 155
Photometrische Bestimmung von Adrenalin mit Dikaliummercuritetrarhodanid (É. Salgó, J. Kis und M. Morvay; É. Salgó) 156
Fluorimetrische Bestimmungsmethode von Adrenalin und Noradrenalin in Blutplasma (H. Weil-Malherbe und A. D. Bone; J. A. Richardson, A. K. Richardson und O. J. Brodie) 156
Papierchromatographischer Nachweis für Phenothiazinderivate in Harn (M. Frahm, E. Fretwurst und K. Soehring; R. Munier und M. Macheboeuf) 156
Bestimmung des Cholesterins (M. Gethmann; B. Zak, R. C. Dickenman, E. G. White, H. Burnett und P. J. Cherney; B. Zak und N. Ressler) . . 157
Trennung der sauren Vorstufen von Cholesterin durch Säulenchromatographie (L. F. Adamson und D. M. Greenberg; D. S. Kinnory, Y. Takeda und D. M. Greenberg) 157
Mikrochemische Identifizierung von radioaktiven und nichtradioaktiven Steroiden (D. L. Berliner und H. A. Salhanick) 158
Papierchromatographie konjugierter Steroide (K. Andreč und M. Kreč) . . 158
Bestimmung von Cholsäure im Bilichol (J. Bednář) 159
Bestimmung von Corticoiden mit Triphenyltetrazoliumchlorid (H. Schriefers und W. Korus; W. J. Mader und R. R. Buck) 159
Polarographische Bestimmung von Ketosteroiden (P. Kabasakalian, S. de Lorenzo und J. McGlotten) 159
Einfluß der Zeit auf die Fluorescenzstärke von Oestrogenen (H. S. Strickler, R. C. Grauer und M. R. Caughey; L. L. Engel; L. L. Engel, W. R. Slaunwhite jr., P. Carter und P. C. Olmstead; W. S. Bauld; J. Bitman und J. F. Sykes) 160
Analytische Untersuchung der handelsüblichen Leberextrakte (J. Braun) 160
Spektrographische Analyse von menschlichem Blut (R. C. Wyckoff und F. R. Hunter) 308
Bestimmung von Trichloräthylen und seinen Stoffwechselprodukten Trichloressigsäure und Trichloräthanol im Urin (T. A. Seto und M. O. Schultze; K. Fujiwara; R. Truhaut; S. F. Powell) 309
Nachweis von Carbamylphosphat (W. A. Boggust und W. R. Fearon; W. R. Fearon; W. R. Fearon) 309
Zwei Methoden zur spektrophotometrischen Bestimmung von δ-Aminolävulinsäure (L. Shuster) 310
Quantitative Papierelektrophorese von Serumproteinen (M. Wurm und F. H. Epstein) 310
Elektrophoretische Auswertung von Serumproteinen (R. S. Snell und W. Gross) 311
Bestimmung der Proteinmenge im Blutserum und im Harn (Ju. A. Kečck) . 311
Methode zur Bestimmung aminoendständiger Aminosäuren in Proteinen (E. Waldschmidt-Leitz und R. Mindemann) 312
Nachweis der Freisetzung von Hormonpeptiden durch Pepsin (R. Hausmann) 312
Isolierung von Dinitrophenyl(DNP)-peptiden aus DNP-Polyvalylproteinen (A. Stracher, W. H. Konigsberg und R. R. Becker) 313
Papierelektrophoretische Untersuchung von normalen und pathologisch veränderten Leberzellen (G. di Sabato; G. Adjutantis) 313
Vielfachbestimmungen durch Elektrophorese mit der wandernden Grenzfläche (H. Corey und I. Oreskes; I. Oreskes und H. Corey) 313
Quantitative Bestimmung von Fibrinogen in Blutplasma (A. Hirsch und C. Cattaneo; A. Wallner und R. Ulke) 313
Methode zur Zuckerbestimmung in Blut und Cerebrospinalflüssigkeit mit Anthron (J. H. Roe; M. Somogyi; M. Somogyi) 314

Seite

Haltbarkeit des Anthronreagenses und seine Anwendung zur Bestimmung von Heptulosen (L. P. Zill; J. H. Roe) 315
Papierchromatographischer Nachweis von Zuckern in Urin (A. A. White und W. C. Hess; R. Klevstrand und A. Nordal) 315
Bestimmung von Glucose in Urin (J. P. Comer) 316
Colorimetrische Bestimmung von Diphenyl in biologischem Material (R. B. Bruce und J. W. Howard) 316
Methode zur Papierchromatographie von Phosphorlipoiden (L. Douste-Blazy, J. Polonovski und P. Valdiguié). Mit 1 Textabbildung 317
Papierchromatographie von Gallensäuren (D. Kritchevsky und R. F. J. McCandless) 317
Elektrophoretische Aufteilung der Gallenkomponenten (P. Dessi und R. Pellegrini) 318
Verfahren zur Trennung und Identifizierung von menschlichen Hämoglobinen durch Bildung von „isoelektrischen Linienspektren" (A. H. Tuttle; A. Kolin; K. Singer, A. I. Chernoff und L. Singer) 318
Papierelektrophorese von Porphyrinpigmenten (T. Heikel) 319
Absorptionsspektren und Bestimmung von Koproporphyrin im Urin (H. A. Zondag und E. J. van Kampen; S. L. Sveinsson, C. Rimington und V. Barnes; R. Askevold) 319
Bestimmung von Pyrazinamid und Pyrazincarbonsäure in Blut und Urin (K. Kakemi, T. Uno und H. Sezaki) 319
Ultramikromethode zur Bestimmung von Desoxypentosenucleinsäure (K. Keck; G. Ceriotti; Z. Dische) 320
Ionophorese von Nucleinsäure-Komponenten (A. B. Foster, A. S. Jones und S. B. H. Rizvi; A. B. Foster) 320
Papierchromatographie und ihre Anwendung im klinischen Laboratorium (K. Schattmann) 395
Blut-p_H-Messungen mit der Glaselektrode (S. Natelson und N. Tietz) . . . 395
Komplexometrische Titration von Calcium und Magnesium (K. Böhler; B. Zak, W. H. Hindeman und E. S. Baginski) 395
Nachweis und Bestimmung von Quecksilber in biologischem Material (H. Wanntorp und A. Dyfverman; A. K. Klein; E. Hintzsche; H. Fischer und G. Leopoldi) 396
Bestimmung des Aminostickstoffs im Blut nach dem Ninhydrinverfahren (Ju. N. Kremer und A. L. Valtnere; W. Troll und R. K. Cannan) 399
Bestimmung von Arsen durch Radioaktivierung im Knochen (R. Michon; A. A. Smales und B. D. Pate; M. E. Kohn-Abrest) 399
Bestimmung von Vitamin A in Leber (H. Gebauer und I. Nebel; S. Bisaz; J. Brüggemann, W. Krauss und J. Tiews; J. Brüggemann und J. Tiews; W. Feldheim) 400
Empfindlicher Nachweis von Oestronen auf Papierchromatogrammen (D. D. Perrin) 400
Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin, Italien

Komplexometrische Kaliumbestimmung

Von
R. Pilleri

(Eingegangen am 14. März 1957)

Zur Bestimmung des Kaliums wurde schon im Jahre 1900[1] die Fällung mittels Natriumkobalt(III)-nitrits in Gestalt von Kalium-Natriumkobalt(III)-nitrit vorgeschlagen. Die Methode ist dann von verschiedenen Verfassern weiter studiert und abgeändert worden, um die Bestimmung leicht und genau zu gestalten. Besonderes Interesse bietet die von L. V. Wilcox[3] angeratene Fällung in Gegenwart von Salpetersäure, bei der sich ein Niederschlag von der konstanten Zusammensetzung $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$ bildet, so daß es möglich ist, das Kalium gravimetrisch oder volumetrisch mit Kaliumpermanganat und Oxalsäure zu bestimmen.

Ersetzt man bei dem vorstehenden Verfahren die angegebenen Arten der Bestimmung durch die komplexometrische Titration des im Niederschlag vorhandenen Kobalts nach G. Schwarzenbach[2], so können, wie ich fand, selbst verhältnismäßig kleine Mengen von Kalium in ganz kurzer Zeit zuverlässig bestimmt werden. Die salzsaure Lösung des mit Natriumkobalt(III)-nitrit erhaltenen Niederschlages wird neutralisiert und ein Überschuß an titrierter Dinatriumäthylendiamintetraacetatlösung (ÄDTA-Lösung) sowie ein Puffer hinzugefügt, der die Flüssigkeit auf p_H 10 bringt. Mit einer titrierten Lösung von Zinksulfat wird der unverbrauchte ÄDTA-Rest zurücktitriert. Bei Berechnung des Kaliumgehaltes berücksichtigt man, daß jedem Kobaltatom zwei Atome Kalium entsprechen.

In der nebenstehenden Tabelle sind einige Werte wiedergegeben, die bei der Anwendung der unten angegebenen Arbeitsvorschrift erhalten worden sind.

Tabelle 1

Kalium gegeben g	Kalium gefunden g
0,02724	0,02755
0,03835	0,03805
0,05005	0,05113
0,05448	0,05407

Arbeitsvorschrift. Zu 10 ml der Lösung, in der das Kalium bestimmt werden soll, werden 3 ml Alkohol, 1 ml wäßrige Lösung von Salpetersäure (1 : 15) und 1 g Natriumkobalt(III)-nitrit, in 5 ml Wasser gelöst, hinzugegeben. Man erhitzt ¼ Std lang auf dem Wasserbad und läßt 3–4 Std stehen. Dann filtriert man und wäscht den Niederschlag mit einer Mischung von 60 ml 95grädigem Alkohol und 40 ml Wasser in kleinen Portionen, bis die Flüssigkeit farblos wird. Den Niederschlag löst

man heiß in konzentrierter Salzsäure, verdünnt mit Wasser und setzt Ammoniumhydroxyd fast bis zur Neutralisierung hinzu, dann 20 ml der wäßrigen 0,1 m ÄDTA-Lösung und schließlich 10 ml Puffer p_H 10 (35 ml Ammoniumhydroxyd [D 0,91] + 5,4 g Ammoniumchlorid + Wasser bis auf 100 ml). Nach Zufügen einer alkoholischen Lösung von Eriochromschwarz T als Indicator titriert man den ÄDTA-Überschuß rasch mit wäßriger 0,1 m Zinksulfatlösung, bis die Färbung nach Weinrot umschlägt.

Aus der Differenz der Verbrauche an ÄDTA- und $ZnSO_4$-Lösung berechnet man den Kobaltgehalt und von diesem ausgehend, den Kaliumgehalt, indem man mit dem Faktor 1,3266 multipliziert.

Literatur

[1] ADIE, R. H., and T. B. WOOD: J. chem. Soc. (London) **77**, 1076 (1900); vgl. diese Z. **48**, 53 (1909). — [2] SCHWARZENBACH, G.: Die komplexometrische Titration, S. 66. Stuttgart: F. Enke 1955. — [3] WILCOX, L. V.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 136 (1937).

Dr. ROSANNA PILLERI, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien)

Coates Chemical Laboratories, Louisiana State University Baton Rouge, La., USA

Indirect Complexometric Titration of Sodium and Potassium with EDTA

By

BUDDHADEV SEN

(Eingegangen am 28. Februar 1957)

Most of the methods for the determination of sodium and potassium are gravimetric, and hence involve the time consuming steps of filtering, washing, drying and weighing. In organic matter, determination of sodium or potassium when present alone is rather simple. They may easily be determined as chloride or sulfate. Almost the universal method for sodium determination is through the precipitation of sodium zinc uranyl acetate developed by KOLTHOFF[1]. Potassium is determined gravimetrically as chloroplatinate, perchlorate or cobaltinitrite[3, 4, 5]. There have been various modifications of all these methods. Detailed discussions of the prevalent methods and their modifications for the determinations of sodium and potassium are found in many standard works on analytical chemistry[3, 4, 5] and they will not be repeated here. In one modification[2, 4] of the chloroplatinate method, potassium chloroplatinate is converted into iodoplatinate and determined colorimetrically. The sodium cobaltinitrite method has been modified to determine cobalt electrolytically or the nitrite volumetrically by titration with permanganate or colorimetrically by diazotizing and coupling with α-naphthylamine sulfanilic acid. In the latter method potassium is precipitated as potassium disilver cobaltinitrite[4, 5].

Determination of Sodium

In the present method sodium is precipitated as sodium zinc uranyl acetate and zinc is then titrated with EDTA in a medium buffered with ammonia and ammonium chloride and containing ammonium carbonate using eriochrome black T indicator.

Experimental

Reagents and Solutions. All chemicals used were of reagent grade.

EDTA Solution. A 0,01 M solution of EDTA was prepared by dissolving 3,72 g of the disodium salt (Eastman Kodak) in a liter of water. The solution was standardized by titrating with calcium chloride solution.

Standard Calcium Chloride Solution. 1,2920 g of calcium carbonate (reagent grade) were dissolved in a small volume of 1 : 1 hydrochloric acid and evaporated to dryness over a water bath. It was then diluted to one liter distilled water.

Ammoniacal Buffer. A solution was made containing 67,5 g of ammonium chloride and 570 ml of conc. ammonia in a liter of water.

Indicator Solution. 0.5 g of eriochrome black T and 4.5 g of hydroxylamine hydrochloride were dissolved in 100 ml of methanol and the solution was kept under an atmosphere of nitrogen.

Zinc Uranyl Acetate Reagent. a) 20 g of uranyl acetate were dissolved in 12 g of 30 per cent acetic acid and distilled water to make upto 130 g.

b) 60 g of zinc acetate were dissolved by slight warming in 6 g of 30 per cent acetic acid and water to make upto 130 g.

The solutions a) and b) are mixed and allowed to stand for 24 hours and filtered and stored in a glass stoppered pyrex bottle.

Wash Solution. 95 per cent ethyl alcohol saturated with sodium zinc uranyl acetate was used in preliminary washings and absolute alcohol was used in final washings.

Procedure

Two milliliters of the sodium chloride solution were pipetted in a 150 ml beaker. To this was added 20 ml of zinc uranyl acetate reagent and the solution was well stirred and allowed to stand for one hour. The mixture was then filtered, without making any effort to transfer the precipitate, through Whatman No. 40 filter paper applying a very gentle suction. It is advisable to use a platinum filter cone to avoid any accidental rupture of the filter paper. The precipitate was washed eight times with 2 ml portions of the wash solution without removing the precipitate as far as possible. The precipitate was finally washed five times with 2 ml portions of absolute alcohol without transfering the precipitate. The filter paper after that was taken out and thoroughly washed with hot water and all washings were collected in the original beaker. A total volume of 50 to 75 ml was found to be most suitable for dissolution of the precipitate and titration of zinc. Ammonium carbonate (1 g) was then added to the solution followed by 3 ml of the buffer. After all the ammonium carbonate was dissolved, five drops of the indicator were added and the solution was titrated with EDTA solution (0,01 M). At the end point the color changed from purple-violet to green. The results of a number of determinations are given in Table 1. Calculation is straight forward, since the formula of the precipitate is $(UO_2)_3ZnNa(CH_3CO_2)_9 \cdot 6\,H_2O$, 1 mole of zinc $\simeq$ 1 mole sodium $\simeq$ 1 mole EDTA. One milliliter of 0,01 M EDTA $\simeq$ 0,5845 mg sodium chloride.

Table 1. *Determination of Sodium Chloride*

	Amount of sodium chloride taken (mg)	Amount of sodium chloride found (mg)		Amount of sodium chloride taken (mg)	Amount of sodium chloride found (mg)
I	4.30	4.30	II	8.60	8.30
	4.30	4.48		8.60	8.70
	4.30	4.42		8.60	8.80
	4.30	4.36		8.60	8.70
	4.30	4.36		8.60	8.60

Determination of Potassium

In the present method potassium is precipitated as potassium sodium cobaltinitrite. The precipitate is then dissolved in an adequate volume of water containing a little hydrochloric acid which was subsequently neutralized with ammonia. To the neutral solution was added 1 g of ammonium thiocyanate and an equal volume of acetone. The solution thereupon was titrated with EDTA until the blue color due to the cobalt thiocyanate complex was completely discharged. Standard EDTA solution of such strength should be used so that the titer volume is not in much excess of one tenth of the total volume of the solution being titrated, because too much increase of the aqueous portion in the mixture tended to decrease the intensity of the blue color. However this could be avoided by adding some more acetone towards the end of the titration.

Experimental

Reagents and Solutions. All chemicals used were of reagent grade.

EDTA Solution. The solution used in sodium determination was used.

Sodium Cobaltinitrite Reagent. 44 g of sodium nitrite were dissolved in 80 ml of water; to this was then added a solution containing 22,6 g of cobalt acetate and 20 ml of glacial acetic acid in 60 ml of water. The mixture was gently warmed over a water bath and the nitrous fumes were removed by evacuation at a water suction. After standing for 48 hours the solution was filtered through a sintered glass crucible and stored in a brown glass stoppered bottle in a dark place.

Wash Solution. A 5 per cent acetic acid solution was used as a wash solution 1

Procedure

Ten milliliters of the potassium chloride solution were pipetted into a 250 ml beaker; to this was added 2 drops of glacial acetic acid and 15 ml of the cobaltinitrite reagent; the mixture was then evaporated to dryness over a water-bath. The residue was treated with about 5 ml of the wash solution and kept in contact with it for about 10 minutes. The mixture was filtered, without transferring any precipitate as far as possible. The precipitate was washed five times by decantation with 4 ml portions of the wash liquid and filtering the washings. The filter after that was washed several times with minimum volumes of hot wash liquid until filtrate was colorless and the upper portion of the filter paper white. The precipitate was washed five times more. Filtration and washing were done under very gentle suction at the water pump. Use of a platinum filter

cone is desirable. As in the case of sodium determination Whatman No. 40 filter paper was used. The filter paper then was taken out and the precipitate was transferred into the original beaker with a water jet and the filter paper was placed into the beaker and torn into pieces by means of a glass rod. The solution was diluted to about 75 ml and 1,5 ml of 2 N hydrochloric acid added, boiled for a minute or two to dissolve all the precipitate. The solution was cooled and carefully neutralized with dilute ammonia until just blue to red litmus paper. To the neutral solution thereupon was added 1 g of ammonium thiocyanate and an equal volume of acetone. The resulting blue solution was titrated with standard 0,01 M EDTA solution until just colorless. The results of a number of titrations are given in Table 2. Calculation is straight forward, since the composition of the precipitate is given by the formula $K_2Na\ Co(NO_2)_6 \cdot H_2O$, and hence 1 mole cobalt $\cong$ 2 mole potassium $\cong$ 1 mole EDTA. One milliliter of 0.01M EDTA $\cong$ 1,4910 mg potassium chloride.

Table 2
Determination of Potassium Chloride

Amount of potassium chloride taken (mg)	Amount of potassium chloride found (mg)
10.42	10.53
10.42	10.40
10.42	10.53
10.42	10.40
10.42	10.40

Discussion

It must be understood that both the methods described above are just as accurate as the corresponding gravimetric methods, whereas they are much less time consuming.

The methods are highly suitable for routine determination of sodium and potassium. It is quite obvious that interferences are the same as in the corresponding gravimetric procedures and the same precautions are taken to avoid them[3, 4, 5] during the initial precipitation step. The end points of both the titrimetric procedures are excellent, that for cobalt (potassium determination) being better. Comparison of data indicates better results for potassium determination. The possibility of extending the potassium method for the determination of rubidium and cesium is being investigated.

Summary

Sodium is precipitated as sodium zinc uranyl acetate, filtered and dissolved in water, and zinc is titrated with EDTA using eriochrome black T as indicator. Potassium is precipitated as potassium sodium cobaltinitrite and dissolved in hot water containing little hydrochloric acid. The blue colored solution produced by cobalt in solution, with ammonium thiocyanate and acetone was titrated with EDTA until colorless. The results are good.

The author is grateful to Prof. Philip W. West, Boyd Professor of Chemistry, Louisiana State University, for kindly providing the facilities to carry out the investigation.

References

[1] Barber, H. H., and I. M. Kolthoff: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1625 (1928); **51**, 3233 (1929); cf. Z. analyt. Chem. **76**, 470 (1929); **93**, 101 (1933). – [2] Cameron, F. K., and G. H. Failyer: J. Amer. chem. Soc. **25**, 1063 (1903). — [3] Hillebrand, W. F., G. E. F. Lundell, H. A. Bright and J. I. Hoffman: Applied Inorganic Analysis, Second Edition, John Wiley & Sons, New York (1953) pp 646 –70. – [4] Rodden, C. J. et al.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project, First Edition, McGraw-Hill Book Company, NewYork (1950) pp 339 –49. — [5] Treadwell, F. P., and W. T. Hall: Analytical Chemistry, Ninth English Edition, John Wiley & Sons, New York (1942) pp 269—86.

Dr. B. Sen, College of Chemistry and Physics, Louisiana State University, University Station, Baton Rouge, La. (USA)

Aus dem AEG-Forschungsinstitut Belecke

Die Trennung sehr geringer Mengen Borsäure von Kieselsäure durch Perforation

Von

Franz A. Pohl

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 21. März 1957)

Die älteste und am meisten angewandte Methode zur Trennung kleiner Mengen Borsäure von Kieselsäure ist die Veresterung der Borsäure mit Methanol in Anwesenheit wasserentziehender Mittel und Destillation des bei 65° C siedenden Borsäuretrimethylesters. Bei dieser Destillation liegt die anwesende Kieselsäure als feste Phase vor und verhindert durch Okklusion und Adsorption die vollständige Veresterung bzw. Verflüchtigung der vorhandenen Borsäure. Aus diesem Grunde muß der Vorgang der Veresterung und Destillation durch erneute Zusätze von Methanol in der Regel zwei- bis viermal wiederholt werden. Die Trennung wird immer unvollständiger, je mehr sich das Verhältnis der vorhandenen Borsäuremenge zur Kieselsäuremenge verkleinert. Die quantitative Isolierung von Borspuren unter einem Mikrogramm aus einer zehnmillionenfachen oder größeren Kieselsäuremenge gelingt auch bei Anwendung relativ großer Methanolmengen nicht mehr. Bei der Analyse von Mineralien oder Gläsern ist eine Trennung bei diesem extremen Mengenverhältnis bisher auch nicht erforderlich gewesen.

Durch die technische Bedeutung des Siliciums als elektrischer Halbleitersubstanz und durch den starken Einfluß von Borspuren auf die elektrischen Eigenschaften des Siliciums hat sich die dringende Not-

wendigkeit ergeben, die Empfindlichkeit der Borbestimmung um mehrere Zehnerpotenzen zu erhöhen, um den Borgehalt des Siliciums bis in die elektrisch noch wirksamen Spurenmengen quantitativ bestimmen zu können.

Nach einem Vorschlag von Luke[4] kann die Empfindlichkeit der Borbestimmung dadurch erhöht werden, daß man die Hauptmenge der Kieselsäure vor der Destillation des Methylesters aus alkalischer Lösung mit Methanol fällt. Hierbei sollen nur etwa 15% der vorhandenen Borsäure von der gefällten Kieselsäure festgehalten werden, die durch eine Wiederholung der Fällung wiedergewonnen werden können. Bei diesen Fällungen sind jedoch die Bedingungen sehr genau einzuhalten, um größere Verluste zu vermeiden, wobei die richtige Einstellung der Natronlauge- und Wassermenge besonders kritisch ist.

Coursier, Hubé und Platzer[1] empfehlen zur Trennung des Bors von Silicium und anderen Stoffen die Extraktion des Tetraphenylarsoniumfluoborats mit Chloroform. Bei dieser Methode sind keine Verluste durch Okklusion oder Adsorption möglich, da sowohl Bor als auch Silicium in Form löslicher Fluorkomplexe in fluorwasserstoffsaurer Ammoniumfluoridlösung vorliegen. Nachteilig ist die sehr geringe Geschwindigkeit der Bildung des Tetraphenylarsoniumfluoborats, die mindestens 18 Std erfordert. Bei der Extraktion des gebildeten Fluoborats mit Chloroform stellt sich das Verteilungsgleichgewicht auch nicht schnell, sondern erst nach etwa 30 min ein, weshalb eine mechanische Schüttelvorrichtung verwendet werden muß. Wegen der Aggressivität der Lösungen gegenüber Glas und Quarz müssen Schütteltrichter, Pipetten und die verwendeten Gefäße aus Polyäthylen oder einem ähnlichen Kunststoff gefertigt sein. Ducret und Seguin[2] wenden diese Extraktionsmethode an und umgehen die Endbestimmung mit Curcumin dadurch, daß sie das Fluoboration selbst mit einer basischen Farbkomponente, und zwar mit Methylenblau färben und das Bor in dieser Form photometrisch bestimmen. Das Gelingen dieser Art der Isolierung und Bestimmung von Bor ist von der genauen Einhaltung zahlreicher Bedingungen abhängig und gestaltet sich daher nicht ganz einfach.

Eine einfachere Extraktionsmethode ist schon früher von Glaze und Finn[3] für höhere Bormengen in Gläsern vorgeschlagen worden. Die Borsäure wird hier nach alkalischem Aufschluß der Gläser durch Extraktion mit Äthanol und Äthyläther von der Kieselsäure getrennt und nach Zusatz von Mannit maßanalytisch bestimmt. Da der Verteilungskoeffizient der Borsäure zwischen Wasser und den angewandten Lösungsmitteln nur $K = 0{,}417$ beträgt, wird der Gehalt an Bor aus dem Titrationsergebnis nach einer einmaligen Extraktion unter Berücksichtigung von Volumen und Temperatur beider Phasen mit dem Verteilungskoeffizienten errechnet.

Die Extraktion der Borsäure mit Alkoholen

Die gute Löslichkeit der Borsäure in Alkoholen hat uns veranlaßt, diesen Weg der Borsäureextraktion weiter zu verfolgen, wenn auch Löslichkeit und Verteilungsverhalten nicht unbedingt parallel gehen. In Tab. 1 sind Ergebnisse von Löslichkeitsbestimmungen für Borsäure in Wasser sowie in verschiedenen Alkoholen und Äthern angeführt.

Wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist, wäre die Extraktion mit n-, iso- oder sek.-Butanol allein möglich, von welchen das n-Butanol die geringste Löslichkeit in Wasser und das höchste Lösungsvermögen für Borsäure besitzt. Zur besseren Phasentrennung ist aber auch bei diesen die Anwendung im Gemisch mit einem Äther angebracht. Extraktionsversuche bei verschiedenen Aciditäten zeigen die in Tab. 2 angeführten Ergebnisse. Bei den Versuchen sind die Volumina der wäßrigen und organischen Phase vor der Extraktion gleich. Die organische Phase setzt sich aus gleichen Teilen Butanol und Äther zusammen.

Der Verteilungskoeffizient steigt zwar mit der Acidität, es geht jedoch gleichzeitig ein nennenswerter Anteil der Säure in die organische Phase über, was bei der Weiterverarbeitung des Extraktes etwa zu einer photometrischen Borbestimmung zu Schwierigkeiten führt. Außerdem liegt

Tabelle 1*. *Die Löslichkeit der Borsäure in verschiedenen Lösungsmitteln bei 24° C*

Lösungsmittel	Siedepunkt °C	Löslichkeit in Wasser g/100 ml Wasser	Löslichkeit der Borsäure g/100 ml Lösungsmittel
Wasser	100	—	5,51
Methanol	64,65	unendlich	17,68
Äthanol	78,5	unendlich	6,16
n-Butanol	117,7	$7{,}9^{20}$	3,76
Isobutanol	108,39	$9{,}5^{18}$	3,38
sek.-Butanol	99,5	$12{,}5^{20}$	2,55
tert.-Butanol	82,8	unendlich	0,688
n-Amylalkohol	138	$2{,}7^{22}$	2,26
Äthyläther	34,6	$7{,}5^{20}$	0,092
Isopropyläther	67,5	$0{,}2^{20}$	0,019

* Die Siedepunkte und Löslichkeiten in Wasser sind aus dem Handbook of Chemistry and Physics, 36. Auflage, Chemical Rubber Publ. Co. (1955) entnommen.

Tabelle 2. *Verteilungskoeffizient für Borsäure zwischen Wasser und Butanol-Äthergemisch*

Alkohol	Äther	Acidität n H_2SO_4	Verteilungskoeff. $K_{25°}$
n-Butanol	Äthyläther	0	0,238
n-Butanol	Äthyläther	1	0,307
n-Butanol	Äthyläther	2	0,431
n-Butanol	Isopropyläther	0	0,265
n-Butanol	Isopropyläther	1	0,317
n-Butanol	Isopropyläther	2	0,450

der Verteilungskoeffizient selbst bei 2 n H_2SO_4 für die Borsäureextraktion nicht günstiger als bei Extraktion mit Äthanol nach GLAZE. Um mit Alkoholäthergemischen Borsäure quantitativ zu extrahieren, ist eine für die praktische Anwendung zu hohe Zahl von Ausschüttelungen erforderlich. Es liegt daher der Gedanke nahe, an Stelle der Ausschüttelung zu perforieren.

Die Perforation der Borsäure mit Methanol-Diisopropyläther

Betrachtet man die Löslichkeit der Borsäure in verschiedenen Alkoholen in Tab. 1, so steht Methanol bei weitem an der Spitze. Sein niedriger Siedepunkt, die geringe Viscosität und geringe Neigung zur Emulsionsbildung sind für eine Perforation von Vorteil. Diesen günstigen Eigenschaften steht die Mischbarkeit mit Wasser in jedem Verhältnis gegenüber. Mit Äther ist Methanol ebenfalls in jedem Verhältnis mischbar. Bei der Verteilung zwischen gleichen Volumina Wasser und Diisopropyläther geht Methanol bei Zimmertemperatur zu etwa 80% in die wäßrige Phase. Die methanolisch-wäßrige Phase löst gleichzeitig Isopropyläther. Dementsprechend ist der Verteilungskoeffizient der Borsäure in diesem ternären System trotz der hohen Löslichkeit in Methanol klein, nämlich $K_{25°} = 0{,}178$ [Isopropyläther (2)/Methanol (1), Wasser (1)]. Trotzdem erscheint die Perforation mit diesem System aus mehrfachen Gründen aussichtsreicher als mit höheren Alkoholen. Die Verwendung des Isopropyläthers als drittem Stoff im System ist wegen seines günstigen Siedepunktes und der geringen Löslichkeit in Wasser hierbei besonders vorteilhaft.

Da in der Literatur keine Angaben über dieses ternäre System gefunden wurden, mußte zunächst untersucht werden, welche Volumverhältnisse für die Perforation günstig sind, damit der Wirkungsgrad der Perforation, der mit zunehmendem Methanolanteil steigt, möglichst hoch und die Trennung der Phasen noch einwandfrei sind. Zu diesem Versuch schüttelten wir verschiedene Volumina Wasser, Methanol und Isopropyläther, wie in Tab. 3 angegeben.

Demnach ist ein Volumverhältnis für Wasser zu Methanol von 1 : 1 bis 1 : 1,5 zulässig, wenn man berücksichtigt, daß bei Anwesenheit von Kieselsäure Wasser durch Hydratation gebunden wird.

Tabelle 3. *Phasentrennung bei Wasser-Methanol-Isopropyläther-Gemischen*

Volumina in ml			Phasentrennung zwischen Äther und Methanol-Wasser
Wasser	Methanol	Isopropyläther	
5	5	5	gut
4	6	5	gut
3,5	6,5	5	gut
3	7	5	stark verzögert
2,5	7,5	5	keine Phasentrennung

Ein weiteres Problem stellt die wahrscheinliche Bildung und Verflüchtigung von Borsäuretrimethylester während der Extraktion im Destillationskolben des Perforators dar. Diese Esterbildung könnte zu einem Kreislauf der Borsäure in der Apparatur führen und die Extraktion über ein gewisses Gleichgewicht hinaus vereiteln. Da bei der Spurenanalyse ein Zusatz von Reagentien möglichst eingeschränkt werden soll und außerdem Alkalien den Destillationskolben korrodieren würden, erschien es am einfachsten, die Esterbildung während der Perforation durch Anwesenheit einer geringen Menge Wasser im Destillationskolben zu verhindern. Da der Dampfdruck des Wassers beim Siedepunkt des Isopropyläthers bereits über 200 Torr beträgt, muß für Kondensation und Rückfluß des Wassers gesorgt werden, um die ständige Anwesenheit von Wasser im Destillationskolben zu gewährleisten und das Volumen der perforierten Phase bei längerer Perforationsdauer konstant halten zu können. Nach verschiedenen Versuchen fanden wir in der in Abb. 1 dargestellten Anordnung eine einfache und wirksame Lösung.

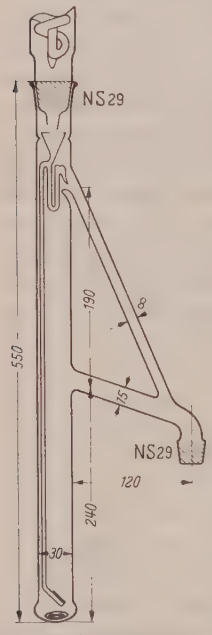

Abb. 1. Perforationsapparat zur Borsäureextraktion mit Methanol-Isopropyläther

Die Perforationsapparatur besteht aus dem Perforator mit Fritteneinsatz und aus dem in der Zeichnung nicht dargestellten Dimroth-Kühler und dem Destillationskolben mit 100 ml Inhalt. Der Fritteneinsatz mit grobporiger Fritte (G 1) trägt oben ein U-Rohr als Wasserabscheider mit einem zur Vermeidung von Siphonwirkung oben offenen Überlaufrohr. Die in der Abbildung nebeneinander gezeichneten drei Rohre werden zweckmäßig im Dreieck angeordnet. Der Fritteneinsatz wird durch zwei Einstiche im Perforator gehalten, so daß genügend Platz für den Magnetrührer unterhalb der Fritte verbleibt. Der Perforator ist mit je einem Ablaufrohr für Wasser und Methanol-Isopropyläther versehen. Unmittelbar unterhalb des Wasserablaufrohres ist der Perforator so weit eingedrückt, daß das Wasser aus dem Überlaufrohr gut in den Destillationskolben zurücklaufen kann.

Wie die Versuche mit dieser Apparatur zeigen, kann die Perforation stundenlang betrieben werden, ohne daß merkliche Mengen Wasser in die perforierte Phase gelangen. In kühleren Räumen empfiehlt es sich, die obere Hälfte des Perforators mit Asbestband zu umhüllen, um ein Kondensieren des Wassers unterhalb des Kühlers zu verhindern.

Die mit der beschriebenen Apparatur vorgenommenen Extraktionen von Borsäure in der Größenordnung von 0,1 bis 10000 μg bei Perforationszeiten von 30, 60, 120, 180 und 240 min ergeben die in der Abb. 2 dargestellte Extraktionskurve.

Die Borsäure-Extraktionskurve wird durch Anwesenheit von Kieselsäure nicht beeinflußt. Bei der Perforation wird die Kieselsäure durch die magnetische Rührung und Durchperlung in dauernder Bewegung und gleichmäßiger Suspension gehalten, so daß etwa anfangs adsorbierte Borspuren desorbiert und extrahiert werden. Die Perforation zeigt im sauren Gebiet nur geringe p_H-Abhängigkeit, es ist jedoch vorteilhaft, den p_H-Wert genügend weit außerhalb des isoelektrischen Bereiches der Kiesel-

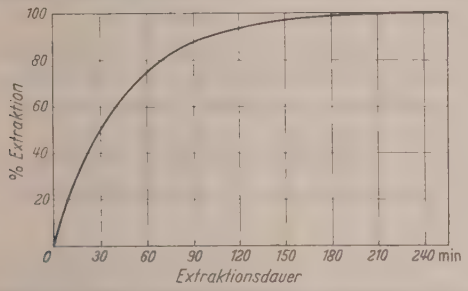

Abb. 2. Extraktion der Borsäure mit dem Perforator in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer

säure zu halten, um Okklusion durch grobes Ausflocken zu vermeiden Ein p_H-Wert von 2—3, den man durch Zusatz von einigen Tropfen Methylorangeindicatorlösung kontrollieren kann, ist am geeignetsten. Methylorange wird bei der Perforation nicht extrahiert und der Zusatz stört daher bei einer photometrischen Endbestimmung des Bors nicht.

Ausführung der Borsäure-Extraktion

Die wäßrige, saure oder alkalische Probelösung, die bis zu 2 g Kieselsäure enthält, wird mit 3 n Schwefelsäure oder 3 n Natronlauge auf p_H 2—3 gebracht, indem man nach Zusatz von Methylorange-Indicatorlösung auf Orangefarbe einstellt und dann noch 5 Tropfen 3 n Säure zufügt. Nun gießt man die Lösung durch einen langstieligen Polyäthylentrichter in den Perforator und spült mit bidest. Wasser bis 50 ml Lösungsvolumen nach. Hierzu ätzt man sich am besten eine Marke außen am Perforator ein. Nun setzt man den Magnetrührer in Betrieb und fügt durch den Polyäthylentrichter 60 ml Methanol und 20 ml Isopropyläther zu. Hierbei rührt man kurze Zeit so kräftig, daß sich die Phasen durchmischen. Nun setzt man den Fritteneinsatz ein, füllt das U-Rohr des Wasserabscheiders aus einer Spritzflasche mit Wasser und setzt den Kühler auf. In den Destillationskolben bringt man 55 ml Isopropyläther und 20 ml bidest. Wasser und setzt ihn an. Mit einer Pilzheizhaube bringt man den Äther im Kolben zum Sieden und perforiert 3 Std lang. Hierbei wird mit dem Magnetrührer mäßig gerührt, so daß sich die Kieselsäure in der wäßrigen Phase gleichmäßig verteilt und die Perlen des aus der Fritte strömenden Äthers in Spiralen nach oben steigen. Die Phasengrenzschicht, die durch die Rührung nicht mehr bewegt wird, sinkt am Anfang der Perforation durch den Abtransport von Methanol und bleibt nach Einsetzen des Methanolkreislaufes konstant. Nach beendeter Perforation überführt man den Extrakt aus dem Destillationskolben in eine Silber- oder Platinschale und bringt nach Zusatz von etwa 1 ml 0,5 n Natronlauge unter Oberflächenhitze zur Trockene, um die Borbestimmung dann nach bekannten Verfahren vorzunehmen.

Bemerkungen zur Borsäure-Extraktion

Für die Perforation von Mikrogrammengen und weniger Borsäure muß der ganze Perforator aus Quarzglas gefertigt sein. Jenaer Geräteglas 20 gibt bei 3stündiger Perforation 5—25 μg Bor ab. Bei der Extraktion von Bormengen über 1 Milligramm kann die Apparatur aus Glas gefertigt sein. Vor dem ersten Gebrauch ist es jedoch angebracht, die Apparatur mit Methanol-Salzsäure längere Zeit zu dämpfen und hierauf ausgiebig mit heißem bidestilliertem Wasser zu spülen.

Besondere Beachtung verdient die Ursache des Blindwertes bei empfindlichen Spurenanalysen. Destilliertes Wasser und Methanol enthalten stets 10^{-4} bis 10^{-6}% Bor und sind daher über Natronlauge in Quarzapparaturen zu redestillieren und in Polyäthylenflaschen zu bewahren. Die Natronlauge p. a. des Handels enthält 10^{-4}—10^{-5}% Bor. Man bereitet sich reinere Natronlauge durch Lösen von reinem Natriummetall in borfreiem Wasser und bewahrt in Polyäthylen auf. Diese Natronlauge enthält 1—2 Zehnerpotenzen weniger Bor. Eine andere Möglichkeit ist die elektrolytische Darstellung aus Natriumchloridlösung im Trovidurbehälter mit fließender Quecksilberkathode (Hg vakuumdestilliert) und Platinanode. Die Zerlegung des Natriumamalgams erfolgt im Kreislauf mit borfreiem Wasser in einem Fallrohr mit Prallwänden, beides aus Trovidur bestehend. Das Natriumchlorid wird vorher durch Perforation von Bor gereinigt.

Die beschriebene Trennung der Borsäure von der Kieselsäure durch Methanol-Äther-Perforation ist einfach, gegen Störungen nicht anfällig und gegenüber der Estermethode um mehrere Zehnerpotenzen empfindlicher. Die Anwendung der Borsäure-Extraktion für die Bestimmung von Bor im Silicium und in synthetischem Quarz wird Gegenstand weiterer Mitteilungen sein.

Zusammenfassung

Die bekannten Methoden zur Trennung der Borsäure von Kieselsäure durch Destillation und Extraktion werden kritisch betrachtet. Die Löslichkeiten der Borsäure in verschiedenen Alkoholen und Äthern und die Extraktionskoeffizienten werden bestimmt. Die Bedingungen zur Borsäureextraktion mit Methanol-Isopropyläther in einem Perforator werden untersucht und der hierzu geeignete Perforator wird beschrieben. Die Trennung der Borsäure von Kieselsäure durch Methanol-Äther-Perforation ist einfach, schnell durchführbar und gegen Störungen nicht anfällig. Gegenüber der Estermethode ist das Verfahren um mehrere Zehnerpotenzen empfindlicher und ermöglicht die verlustlose Isolierung von Submikrogrammengen Bor aus Grammengen Kieselsäure.

Für die sorgfältige Ausführung der zahlreichen Versuche danke ich Herrn Willi Bonsels.

Literatur

[1] COURSIER, J., J. HURÉ u. R. PLATZER: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 379 (1955); vgl. diese Z. **151**, 376 (1956). — [2] DUCRET, L., u. P. SEGUIN: Vortrag beim XV. Kongreß d. Internat. Union f. Reine u. Angew. Chem. Lissabon 1956. — [3] GLAZE, F. W., u. A. N. FINN: J. Res. nat. Bur. Standards **16**, 421 (1936); **27**, 33 (1941); vgl. auch diese Z. **115**, 459 (1938/39). — [4] LUKE, C. L.: Analyt. Chemistry **27**, 1150 (1955); vgl. diese Z. **151**, 310 (1956).

Privatdoz. Dr.-Ing. FRANZ A. POHL, AEG-Forschungsinstitut Belecke/Möhne

---

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Landwirtschaftlichen Universität Budapest

Arsenometrische Bestimmung der Nitrit- und Ammoniumionen

Von

AGNES KELLNER, CHARLOTTE SZABÓ und LADISLAUS SZEKERES

(Eingegangen am 25. Februar 1957)

Die Arsen(III)-oxydlösung wird als Maßlösung außer zu jodometrischen Bestimmungen hauptsächlich in der Bromatometrie angewendet, wo man mit den Jodverbindungen zu sparen bestrebt ist. In solchen Fällen (z. B. bei der Bromzahlbestimmung) reduziert man das überschüssige Brom mit Arsen(III)-oxyd und titriert den Arsen(III)-oxyd-Überschuß nach GYÖRY[2] bromatometrisch zurück. Da die Arsen(III)-oxyd-Maßlösung durch direkte Einwaage herzustellen ist und ihr Titer praktisch unverändert bleibt, haben sich mehrere Forscher, bemüht, sie zur direkten Bestimmung von Oxydationsmitteln zu gebrauchen. Z. B. titriert MANCHOT[4] bei seinen bromometrischen Bestimmungen das überschüssige Brom mit einer durch Indigocarmin gefärbten Arsen(III)-oxydlösung. MANCHOTS Methode hat sich nur wenig verbreitet, weil der Indigocarmin-indicator nicht unbedingt stöchiometrisch mit Brom reagiert und der Indicatorfehler recht groß werden kann.

Vor kurzem haben die Verfasser[5] festgestellt, daß die Arsen(III)-oxydmaßlösung in saurem Medium zur direkten Bestimmung von Brom in Gegenwart von KJ bzw. KJO_3 und Stärke als Indicatoren verwendbar ist.

So lange beim Ablauf der Reaktion:

$$AsO_3^{3-} + H_2O + Br_2 = AsO_4^{3-} + 2\,H^+ + 2\,Br^-$$

das System freies Brom enthält, reagieren die aus dem KJ entstehenden Verbindungen JBr bzw. JO_3^- nicht mit der arsenigen Säure. Unmittelbar nach Verbrauch des elementaren Broms werden aber JBr bzw. die JO_3^--Ionen zu freiem Jod reduziert, das die vorhandene Stärke blau färbt.

Reduzierend wirkende Substanzen können also bestimmt werden, indem man (in saurem Medium) eine Bromlösung, bzw. eine $KBrO_3$-KBr-Lösung in bekannter überschüssiger Menge zufügt und das unverbrauchte Brom mit Arsenigsäurelösung unter Verwendung von KJ-Stärke als Indicator zurücktitriert. Dieses Verfahren, welches sich für die Bestimmung mehrerer Reduktionsmittel (und auch einiger Oxydationsmittel) als brauchbar erwies, wurde von uns „*Arsenometrie*" genannt[5]. Im folgenden sollen die arsenometrischen Bestimmungsmethoden von Nitrit- und Ammonium-Ionen besprochen werden.

Die maßanalytische Nitritbestimmung erfolgt wie bekannt, hauptsächlich permanganometrisch, in seltenen Fällen auch jodometrisch oder nach anderen Verfahren. Bei der permanganometrischen Methode wird mitunter der Überschuß des zur Oxydation verwendeten Permanganats jodometrisch zurücktitriert. Diese Methode gibt genaue Resultate, ist aber wegen des ziemlich großen KJ-Verbrauchs kostspielig.

Die auf der oxydierenden Eigenschaft der Nitrit-Ionen begründeten jodometrischen Methoden geben nicht in jedem Falle genaue Resultate und außerdem erfordern sie ebenfalls viel teuere Jodverbindungen.

Unserem Verfahren liegt das folgende Prinzip zugrunde: Man versetzt die Nitrit enthaltende Lösung mit $KBrO_3$-KBr-Lösung im Überschuß und läßt sie mit Salzsäure angesäuert kurze Zeit stehen. Dann verdünnt man ein wenig und titriert nach Zugabe von KJ und Stärke mit Standard-Arsenitlösung zurück. Tab. 1 enthält die Resultate einiger nach diesem Verfahren durchgeführter Bestimmungen. In den Vergleichsversuchen wurde der Bromüberschuß jodometrisch zurücktitriert.

Tabelle 1

$NaNO_2$-Lösung		Arsenometrische Messungen						Jodometrische Messungen			
		$KBrO_3$ Lösung		Zum Zurücktitrieren des Bromüberschusses verbrauchte As_2O_3-Lösung		Zur Oxydation verbrauchte $KBrO_3$-Lösung		Zum Zurücktitrieren des Bromüberschusses verbrauchte $Na_2S_2O_3$-Lösung		Zur Oxydation verbrauchte $KBrO_3$-Lösung	
Konz.	ml	Konz.	ml	Konz.	ml	Konz.	ml	Konz.	ml	Konz.	ml
0,1 n	3	0,1 n	10	0,1 n	7,10	0,1 n	2,90	0,1 n	7,13	0,1 n	2,87
0,1 n	4	0,1 n	10	0,1 n	6,11	0,1 n	3,89	0,1 n	6,06	0,1 n	3,94
0,1 n	5	0,1 n	10	0,1 n	5,27	0,1 n	4,73	0,1 n	5,24	0,1 n	4,76
0,1 n	6	0,1 n	10	0,1 n	4,38	0,1 n	5,62	0,1 n	4,43	0,1 n	5,57
0,1 n	7	0,1 n	10	0,1 n	3,48	0,1 n	6,52	0,1 n	3,50	0,1 n	6,50
0,1 n	8	0,1 n	10	0,1 n	2,60	0,1 n	7,40	0,1 n	2,65	0,1 n	7,35
0,05 n	3	0,05 n	10	0,05 n	7,16	0,05 n	2,84	0,05 n	7,14	0,05 n	2,86
0,05 n	4	0,05 n	10	0,05 n	6,08	0,05 n	3,92	0,05 n	6,07	0,05 n	3,93
0,05 n	5	0,05 n	10	0,05 n	4,95	0,05 n	5,05	0,05 n	4,99	0,05 n	5,01
0,05 n	6	0,05 n	10	0,05 n	4,11	0,05 n	5,89	0,05 n	4,17	0,05 n	5,83
0,05 n	7	0,05 n	10	0,05 n	3,12	0,05 n	6,88	0,05 n	3,17	0,05 n	6,83

Zur Bestimmung der Ammonium-Ionen verwenden wir die Reaktion mit Hypobromit, die wie bekannt nach folgender Gleichung erfolgt:

$$2\,NH_3 + 3\,OBr^- = 3\,Br^- + 3\,H_2O + N_2.$$

Tabelle 2

Ammoniumsalz		Arsenometrische Messung: 0,1 n $KBrO_3$-Lösung	Arsenometrische Messung: Zum Zurücktitrieren des Bromüberschusses verbrauchte 0,1 n As_4O_6-Lösung	Arsenometrische Messung: Zur Oxydation verbrauchte 0,1 n $KBrO_3$-Lösung	Arsenometrische Messung: Stickstoff gefunden	Jodometrische Messung: Zum Zurücktitrieren des Bromüberschusses verbrauchte 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung	Jodometrische Messung: Zur Oxydation verbrauchte 0,1 n $KBrO_3$-Lösung	Jodometrische Messung: Stickstoff gefunden
0,1 n	ml	ml der Lösung			mg	ml der Lösung		mg
$(NH_4)_2SO_4$	1	10	6,99 6,93 6,98	3,01 3,07 3,02	1,72	6,99 6,97 6,95	3,01 3,03 3,05	1,72
$(NH_4)_2SO_4$	2	10	3,72 3,73 3,72 3,73	6,28 6,27 6,28 6,27	3,56	4,02 3,98 3,93 4,00	5,98 6,02 6,07 6,00	3,42
NH_4Cl	1	10	6,86 6,80 6,80	3,14 3,20 3,20	1,80	6,93 6,94 6,95	3,07 3,06 3,05	1,73
NH_4Cl	2	10	4,17 4,08 4,03	5,83 5,92 5,97	3,34	4,14 4,13	5,86 5,87	3,32
NH_4Cl	1	5	1,76 1,76	3,24 3,24	1,83	1,75 1,81	3,25 3,19	1,82
$(NH_4)_2SO_4$	1	5	1,96 1,93 1,90	3,04 3,07 3,10	1,74	2,00 1,90	3,00 3,10	1,73
NH_4Cl	5	20	5,06 5,11 5,06	14,94 14,89 14,94	8,47	5,25 5,23 5,20	14,75 14,77 14,80	8,28
$(NH_4)_2SO_4$	0,5	5	3,44 3,43 3,47	1,56 1,57 1,53	0,88	3,30 3,34 3,35	1,70 1,66 1,65	0,93
NH_4Cl	0,5	10	8,28	1,72	0,97	8,23	1,77	1,00
	1	10	6,69	3,31	1,87	6,73	3,27	1,85
	1,5	10	5,26	4,74	2,69	5,19	4,81	2,73
	2	10	3,70	6,30	3,57	3,73	6,27	3,55
	2,5	10	2,30	7,70	4,37	2,34	7,66	4,34
	3	10	0,57	9,43	5,35	0,74	9,26	5,25

Diese Reaktion ist von zahlreichen Forschern zur Bestimmung der Ammonium-Ionen empfohlen worden, wobei meist der Hypobromitüberschuß jodometrisch bestimmt wird. Obzwar die jodometrischen Verfahren sehr genau und bequemer durchzuführen sind als die acidialkalimetrischen Destillationsmethoden, ist unserer Ansicht nach die arsenometrische Ammoniumbestimmung der jodometrischen vorzuziehen, weil man bei gleicher Genauigkeit mit wenig Jodid auskommt.

Die arsenometrische Bestimmung der Ammonium-Ionen geschieht nach der unten gegebenen Arbeitsvorschrift. In Tab. 2 sind die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen zusammengestellt. Zum Vergleich diente die jodometrische Rücktitration des Bromüberschusses (vgl. u. a. D. Kőszegi und É. Salgó[3]).

Arbeitsvorschriften

Bestimmung von Nitrit. Man gibt in einem Buchböckschen Bromierungskolben[1] von 200 ml Inhalt 5—10 ml der ungefähr 0,1 n Nitritlösung, versetzt mit 10—20 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung, (die etwa 20 g KBr im Liter enthält) und fügt so viel 4 n Salzsäure zu, daß die HCl-Konzentration 0,5—0,1 n beträgt. Nun läßt man zur Nitritoxydation 15 min stehen; nachher tropft man dann in den Dichtungsrand des Bromierungskolbens 5—10 ml dest. Wasser und läßt es durch Lockern des Stöpsels in den Kolben fließen. Die verdünnte Lösung wird mit 0,1 n Arsenigsäurelösung titriert. Zur Indikation des Endpunktes dienen drei Tropfen ungefähr 0,1 n KJ-Lösung (bzw. 0,1 n $KH(JO_3)_2$-Lösung) und zwei Tropfen einer 2%igen Stärkelösung. Das Erscheinen der blauen Farbe bezeichnet den Endpunkt.

1 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung entspricht 2,300 mg NO_2^--Ionen.

Bestimmung von Ammoniak. In einem Bromierungskolben von 200—300 ml wägt man eine etwa 3 mg Ammoniak entsprechende Menge der Probelösung ein und gibt 10 ml der KBr-haltigen 0,1 n $KBrO_3$-Lösung zu. Dann säuert man mit 2 ml 4 n Salzsäure an, läßt zum gänzlichen Freiwerden des Broms 15 min stehen und macht dann mit 2 ml 7 n NaOH-Lösung alkalisch. Um Bromverluste zu vermeiden, läßt man die Lauge zuerst in den Randring des Bromierungskolbens fließen und dann erst durch behutsame Lockerung des Stöpsels in den Kolben. Die Lösung wird zur Oxydation des Ammoniaks weitere 15 min stehen gelassen, dann säuert man wieder mit 2 ml 4 n Salzsäure an und titriert wie oben mit 0,1 n Arsenigsäurelösung.

1 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung entspricht 0,5677 mg NH_3.

Zusammenfassung

Die vorgeschlagenen Methoden der Nitrit- und Ammoniumbestimmung beruhen auf der Oxydation mit Brom bzw. Hypobromit, die aus einer bekannten Menge von $KBrO_3$ + KBr-Lösung hergestellt werden. Der Überschuß des oxydierenden Mittels wird in saurer Lösung mit Arsenigsäurelösung unter Verwendung von Jodid- (oder Jodat-) Stärke als Indicatoren zurücktitriert.

Literatur

[1] Erdey, L.: Bevezetés a kémiai analizisbe. Második rész. S. 210. Budapest 1955. — [2] György, St.: diese Z. **32**, 415 (1893). — [3] Kőszegi, D., u. É. Salgó: diese Z. **143**, 423 (1954); Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 301 (1954); vgl. diese Z. **154**, 282

(1957). – [4] Manchot, W., u. F. Oberhauser: Z. anorg. allg. Chem. **130**, 161 (1923); **139**, 40 (1924); vgl. diese Z. **63**, 453 (1923); **66**, 179 (1925). — [5] Szekeres, L., u. A. Kellner: Agrokém. és Talajtan **5**, 241 (1956).

Prof. Dr. L. Szekeres, Budapest VII, Peterdy u. 12. — Dr. A. Kellner, Budapest VII, Hársfa u. 11. – Ch. Szabó, Budapest XI, Villányi u. 29. (Ungarn)

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Nachweis von Titan mit Sulfosalicylsäure und Tetraphenylarsoniumsalz

Von

Max Ziegler und Oskar Glemser

(Eingegangen am 27. März 1957)

Vor kurzem wurde über die Extrahierbarkeit von Arsonium- und Phosphoniumsalzen der Sulfosäuren von Metallkomplex-Verbindungen berichtet[3]. Es zeigte sich nun, daß außer den dort genannten Verbindungen auch das Tetraphenylarsoniumsalz der Titan-Sulfosalicylsäure-Verbindung durch Chloroform aus wäßriger Phase ausgeschüttelt werden kann. In einer früheren Arbeit[4] wurde das Titan mit Sulfosalicylsäure auf Grund der auftretenden Gelbfärbung der entsprechenden wasserlöslichen Titanverbindung photometrisch bestimmt. Das Verfahren wird zur Untersuchung von Rein- und Reinst-Aluminium[1] sowie von Stahl benutzt[2]. Die obenerwähnte Extrahierbarkeit des Titans unter Verwendung von Alkyl- oder Aryl-ammonium-*, -phosphonium- oder -arsoniumsalzen erlaubt eine Steigerung der Empfindlichkeit des Titan-Nachweises.

Tetraphenylphosphoniumchlorid** eignet sich speziell zum Nachweis deshalb, weil seine Lösung in Chloroform völlig farblos ist. Als Titansalz wurde Titanylsulfat in möglichst schwach schwefelsaurer Lösung benutzt.

Arbeitsvorschrift. Die Probelösung wird mit einigen Tropfen 10%iger Lösung von Sulfosalicylsäure und etwas festem Tetraphenylarsoniumchlorid (etwa 15—30 mg) versetzt. Dabei tritt eine weiße Fällung auf. Nun gibt man so lange Pufferlösung (p_H 4,6) hinzu, bis sich der Niederschlag gelöst hat. Man schüttelt mit möglichst wenig Chloroform aus. Dazu eignen sich am besten kleine Meßkölbchen oder Reagensgläser mit Glasstopfen. Die helle Gelbfärbung der nichtwäßrigen Phase zeigt Titan an. Beobachtung bei Tageslicht ist anzuraten.

Pufferlösung. 70 g Natriumacetat p. a. und 50 ml Eisessig p. a. werden in 500 ml Wasser gelöst.

Nachweisempfindlichkeit: 0,05 μg Ti, bei der Grenzkonzentration: 1 : 20000000.

* Über empfindliche Bestimmungsmethoden für Titan mit Sulfosalicylsäure und Tributylammoniumsalz wird in Kürze berichtet werden.

** Tetraphenylarsoniumchlorid p. a.: Fluka AG Buchs-Schweiz.

Bei der Überprüfung der Spezifität dieses Nachweises zeigte es sich, daß viele der benutzten Metallsalze p. a. Spuren von Titan enthielten. Sie wurden deshalb durch die beschriebene Ausschüttelungsreaktion gereinigt.

Der Nachweis von 1 μg Titan kann neben den in nachstehender Tabelle genannten Metallen nach obiger Vorschrift ohne besondere Maßnahmen geführt werden.

Tabelle 1

μg Titan	Fremdion	Beobachtete Reaktion
1,0	40 mg Ni^{2+}	deutliche Gelbfärbung
1,0	10 mg Co^{2+}	„ „
1,0	20 mg Mn^{2+}	„ „
1,0	40 mg Mn^{2+}	schwache Gelbfärbung
5,0	25 mg Al^{3+}	starke Gelbfärbung
1,0	15 mg Al^{3+}	schwache Gelbfärbung
1,0	20 mg Zn^{2+}	deutliche Gelbfärbung
1,0	20 mg Mg^{2+}	„ „
1,0	20 mg Ca^{2+}	„ „

Zum Nachweis von Titan neben Kobalt ist zu bemerken, daß eine Lösung von 10 mg Co/ml deutlich rot gefärbt ist, weshalb die Nachweisreaktionen mit Wasserstoffperoxyd, Brenzcatechin oder Chromotropsäure versagen. Der hier beschriebene Nachweis läßt sich jedoch leicht führen, insbesondere, wenn man das Reagensglas auf weißes Papier setzt und seitlich beobachtet.

Der Nachweis neben Eisen(III)-salzen

Eisen(III)-salze liefern in saurer Lösung mit Sulfosalicylsäure eine rotviolette Farbreaktion. Ascorbinsäure reduziert aber leicht zu Eisen(II)-verbindungen.

Arbeitsvorschrift. Man fügt zur Probelösung nachstehende Zusätze in der genannten Reihenfolge: Sulfosalicylsäure, feste Ascorbinsäure bis zur Entfärbung der Lösung, festes Phosphoniumsalz, Pufferlösung und Chloroform. Es läßt sich 1 μg Titan neben 3000 μg Fe^{3+} gut erkennen.

Zusammenfassung

Der durch Ausschütteln des gelben Tetraphenylphosphoniumsalzes der Titan-Sulfosalicylsäure-Verbindung mittels Chloroform geführte Nachweis erlaubt die Erkennung von 0,05 μg Titan bei der Grenzkonzentration 1:20000000. Der Nachweis ist spezifisch neben vielen Leicht- und Schwermetallen.

Literatur

[1] Ginsberg, H.: Leichtmetallanalyse, S. 58, 127. Berlin: Walter de Gruyter 1955. — [2] Saarni, K., u. S. Suikkanen: diese Z. **143**, 112 (1954). — [3] Ziegler, M., u. O. Glemser: Angew. Chem. **68**, 522 (1956). — [4] Ziegler, M., u. O. Glemser: diese Z. **139**, 92 (1953).

Prof. Dr. O. Glemser, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Trennung des Eisens von Aluminium durch Extraktion als Tributylammonium-hexarhodanoferrat(III)

Von

MAX ZIEGLER und OSKAR GLEMSER

(Eingegangen am 27. März 1957)

Vor kurzem wurde über die photometrische Bestimmung des Eisens als Tributylammonium-hexarhodanoferrat(III) berichtet[4]. Bei dieser Arbeitsweise wird die genannte Eisenverbindung mit Isoamylalkohol oder Isoamylacetat aus saurer Lösung extrahiert. Die geringe p_H-Abhängigkeit dieser Reaktion auch bei Gegenwart großer Mengen von Aluminium ließ auf eine Trennmöglichkeit des Eisens von diesem Element schließen.

Aluminium bildet zwar in Wasser leichtlösliches $Al(SCN)_3$, jedoch kein extrahierbares Tributylammonium-rhodanoaluminat. Als Extraktionsmittel wird Isoamylacetat (chemisch rein, v. Riedel-de Haën) benutzt.

Es zeigte sich, daß aus schwach sauren Lösungen (p_H 1—5) Mengen bis 10 mg Eisen durch zweimaliges Ausschütteln, bis zu 20 mg Fe durch dreimaliges, und bis zu 30 mg Fe durch viermaliges Ausschütteln abgetrennt werden können. Hierbei wurde der Aluminiumgehalt der wäßrigen Phase durch Fällung mit Ammoniak bestimmt.

Arbeitsvorschriften

A. Abtrennung bis 10 mg Eisen

Zur nicht zu stark sauren Probelösung gibt man folgende Zusätze: 20 ml 20%ige Alkalirhodanidlösung, 0,5 g Natriumacetat p. a. sowie 20 ml Tributylammoniumlösung (Bereitung siehe unten). Man schüttelt 2mal mit je 25 ml Isoamylacetat aus. Aus der wäßrigen Phase fällt man das Aluminium bei etwa 70° C mittels Ammoniak. Den Niederschlag wäscht man 3mal mit heißer 2%iger Lösung von Ammoniumnitrat und 3—4mal mit heißem Wasser. Das Verglühen zu Al_2O_3 erfolgt wie üblich.

B. Abtrennung bis 20 mg Eisen

Zusätze f. d. 1. Ausschüttelung: 20 ml 25%ige Lösung von Kaliumrhodanid, 0,5 g Natriumacetat p. a., 30 ml Tributylammoniumacetat, 25 ml Isoamylacetat; Zusätze f. d. 2. Ausschüttelung: 20 ml 25%ige Kaliumrhodanidlösung, 20 ml Tributylammoniumacetat, 25 ml Isoamylacetat; Zusätze f. d. 3. Ausschüttelung: 25 ml Isoamylacetat, 1 ml konz. Salzsäure.

Bei Anwesenheit größerer Eisenmengen ist ein viertes Mal unter Zusatz von Tributylammoniumacetat und 1 ml konz. Salzsäure zu extrahieren.

Herstellung des Tributylammoniumacetats

Eisessig p. a. wird mit einem geringen Überschuß von Tri-n-Butylamin neutralisiert, das sich als dünne Schicht (große Überschüsse sind zu vermeiden) über dem

Acetat absetzt. Namentlich gegen Ende der Neutralisation muß gut durchgeschüttelt werden. Sofern beabsichtigt ist, das Eisen photometrisch zu bestimmen, muß das Tributylammoniumacetat mit Aktivkohle gereinigt werden (siehe[4]).

Beleg-Analysen

mg Al_2O_3 gegeben	mg Al_2O_3 gefunden	Zusatz mg Fe	Anzahl der Ausschüttelungen
107,35	107,4	2,0	2
107,35	107,2	2,0	2
120,3	120,4	2,0	2
107,35	107,4	3,0	2
107,35	107,6	3,0	2
107,35	107,6	5,0	2
107,35	107,2	10,0	2
107,35	107,4	10,0	2
120,3	120,5	10,0	2
120,3	120,4	10,0	2
107,35	107,4	20,0	3
107,35	107,1	20,0	3
107,35	107,4	30,0	4
107,35	107,6	30,0	4
120,3	120,5	30,0	4

Die Anwendbarkeit des Verfahrens

Gegenüber der Extraktion von Eisen(III)-chlorid mit Diäthyläther, die das Einhalten eines Salzsäuregehaltes von 6,2 n—6,34 n notwendig macht, ist das beschriebene Verfahren einfacher in der Durchführung, sofern geringere Eisenmengen vorliegen. Bei der Extraktion mit Äthern muß bei 5° C[2, 3] sowie unter Lichtausschluß gearbeitet werden[1], was bei der hier mitgeteilten Arbeitsweise nicht erforderlich ist.

Zusammenfassung

Die für die photometrische Bestimmung des Eisens erprobte Extraktion als Tributylammonium-hexarhodanoferrat(III) erlaubt die Abtrennung von Eisenmengen bis zu 30 mg von Aluminium, das durch Fällung mit Ammoniak bestimmt wird.

Das Verfahren eignet sich zu Trennungen im Arbeitsgang der üblichen Fällungsverfahren bzw. an Stelle oder zur Vervollkommnung der Extraktion von Eisen(III)-chlorid mittels Äther.

Literatur

[1] Ashley, S. E. Q., and W. M. Murray, jr.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 367 (1938). — [2] Rothe, J. W.: Stahl u. Eisen **12**, 1052 (1892). — [3] Speller, W.: Chem. News **83**, 124 (1901). — [4] Ziegler, M., O. Glemser u. N. Petri: diese Z. **154**, 81 (1957).

Prof. Dr. O. Glemser, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Chemical Laboratories, Government College, Kota (Rajasthan) India

Potentiometric Studies on the Composition of Cobalt Ferrocyanide Complex

By
RAM SAHAI SAXENA

With 6 Figures in the text

(Eingegangen am 7. Februar 1957)

The reaction between cobalt salts and potassium ferrocyanide has been investigated by several workers by purely analytical methods and also by physicochemical methods, but there is hardly any coordination of the views expressed by them. H. E. WILLIAMS[11] obtained the compound $CoH_2Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O$ by reacting cobalt salts with hydroferrocyanic acid. F. F. WERNER[10] showed that $K_4Fe(CN)_6$ precipitated with cobalt salts an unstable dirty green compound $Co_2Fe(CN)_6$ which is easily oxidisable. W. D. TREADWELL and D. CHERVET[9] suggested the formation of $K_2CoFe(CN)_6$. T. GASPAR Y ARNAL and A. CASTROGIRONA Y POZURAML[2] reacted cobalt nitrate with ferrocyanides of Na, K, and NH_4 etc. and showed that the ferrocyanides were possibly double, complex or associated salts. K. MASAKI[4] titrated $CoSO_4$ with $K_4Fe(CN)_6$ and suggested the formation of $Co_2Fe(CN)_6$. H. T. S. BRITTON and E. N. DODD[1] titrated cobalt salts with $K_4Fe(CN)_6$ conductometrically by means of glass electrode and suggested the formation of the normal salt which was converted by further precipitant into $Co_2Fe(CN)_6 \cdot X\,K_4Fe(CN)_6$ where X is less than 1 and that the combination might be either physical or chemical. R. PARIS[5] showed from a thermometric study that the composition of the compound lies between $CoK_2Fe(CN)_6$ and $Co_4K_4[Fe(CN)_6]_3$. R. RIGAMONTI[6] suggested the structure as $Co_2Fe(CN)_6$. I. V. TANANAEV and M. I. LEVINA[8] studied the composition of cobaltferrocyanide by analysing electrolytically, colorometrically and turbidimetrically the supernatant liquid obtained by adding $CoSO_4$ and $K_4Fe(CN)_6$ and suggested the formation of two compounds $4Co_2Fe(CN)_6 \cdot 3K_4Fe(CN)_6$ and $5Co_2Fe(CN)_6 \cdot K_4Fe(CN)_6$ whose existence was also confirmed by X-ray.

In view of the conflicting opinions and in the absence of any decisive views on the composition of this compound, it was considered worthwhile to make a detailed study of its composition by physico-chemical methods which have given more conclusive evidences on the composition

of complex metallic ferro and ferri cyanides (R. S. Saxena and co-workers[7]). In this paper only the results of potentiometric titrations have been included and discussed.

Experimental

Merck's extra pure guaranteed reagents [$Co(NO_3)_2$ and $K_4Fe(CN)_6$] were used. The strengths of solutions were estimated by standard methods of analysis. Using different concentrations of the two salts in solution, the titrations were performed both by the direct and the inverse methods, i. e. when $K_4Fe(CN)_6$ soln. from the micro-burette was added to cobalt nitrate solution in the electrode cell and vice-versa. Potassium ferrocyanide soln. containing 1% potassium ferricyanide was used to make ferro-ferricyanide electrode[3]. Electrode used was of platinised platinum foil which was used in conjunction with a saturated calomel electrode. The E. M. F. was measured on a Cambridge p_H meter. The titrations were also carried out in presence of alcohol upto a total concentration of 30% by volume and electrolytes like $(NH_4)_2SO_4$ and NH_4NO_3. Curves were plotted between the volume of the titre and the E(obs) and from the sharp jump in potential indicated by the titration curves the equivalence point could be found out. This was further checked by calculating maximum value of $\Delta E/\Delta C$ in each case. 20 ml of the reagent were taken in the cell each time (see Table 1).

Table 1. *Summary of Results of Potentiometric Titrations*

$K_4Fe(CN)_6$ solution molarity	$Co(NO_3)_2$ solution molarity	Points of equivalence: ml $K_4Fe(CN)_6$ or $Co(NO_3)_2$ solution required for the formation of 4 $Co_2Fe(CN)_6 \cdot 3K_4Fe(CN)_6$								
		Calculated	Observed from $\Delta E/\Delta C$ in presence of							
			Alcohol				$(NH_4)_2SO_4$		NH_4NO_3	K_2SO_4
			0%	10%	20%	30%	2 g	4 g	2 g	2 g
		Direct titrations (Fig. 1—3)								
M/5	M/20	4.375	4.2	4.25	4.30	4.35	4.2	4.25	4.3	4.3
M/15	M/50	5.25	4.95	5.0	5.10	5.20	5.0	5.1	5.2	5.2
M/50	M/200	4.375	4.15	4.15	4.20	4.30	4.2	4.3		
		Inverse titrations (Fig. 4—6)								
M/40	M/10	5.714	5.90	5.85	5.80	5.80	5.8	5.85	5.70	5.70
M/120	M/25	4.76	5.0	4.95	4.85	4.80	4.90	4.85	4.70	4.70
M/500	M/100	4.57	4.80	4.70	4.60	4.70	—	—	—	—

Discussion

From the strength of solutions of $K_4Fe(CN)_6$(M/5) and $Co(NO_3)_2$(M/20) the calculated titre equivalents for the formation of more probable compounds are given below.

1. Titre values for 20 ml of M/20 $Co(NO_3)_2$ soln. in direct titration

$$K_2CoFe(CN)_6;\quad Co_2Fe(CN)_6;\quad 4Co_2Fe(CN)_6 \cdot 3K_4Fe(CN)_6$$
$$5.0\text{ ml} \qquad 2.5\text{ ml} \qquad 4.375\text{ ml}$$
$$(\text{M/5 } K_4Fe(CN)_6 \text{ solution})$$

2. Titre values for 20 ml of M/40 $K_4Fe(CN)_6$ soln. in reverse titration

$$5.0\text{ ml} \qquad 10\text{ ml} \qquad 5.714\text{ ml}$$
$$(\text{M/10 } Co(NO_3)_2 \text{ solution})$$

The titre values required for the formation of the above compounds, employing different concentrations of reactants, can be calculated accordingly both in the case of direct and reverse titrations.

It is clear from Figs. 1—6 and table 1 that the reaction between $Co(NO_3)_2$ and $K_4Fe(CN)_6$ can be successfully followed potentiometrically applying ferri-ferro cyanide electrode with either substance used as the reagent in titration. The end point observed from the maximum $\Delta E/\Delta C$ and from the sharp inflection in curves, occurs at a stage where the molecular ratio of the reactants [$K_4Fe(CN)_6$ and $Co(NO_3)_2$] is 7 : 8 corresponding to the formation of the compound $4Co_2Fe(CN)_6 \cdot 3K_4Fe(CN)_6$ and is much different from those required for the formation of other probable compounds $K_2CoFe(CN)_6$ and $Co_2Fe(CN)_6$ as reported earlier in literature[4, 6, 9, 10]. The titration curves have a regular form; there is a sharp jump in potential at the equivalence point and the results are accurate and reproducible.

It may be evident from the summary of observations in Table 1 that the observed titre values in direct titrations [$K_4Fe(CN)_6$ added to $Co(NO_3)_2$] are slightly lower than the calculated points of equivalence in aqueous medium; while in the case of reverse titrations they are slightly higher. In the presence of increasing amounts of alcohol, the observed titre values, both in the case of the direct and reverse titrations, gradually approach the calculated values more closely.

The discrepancy between the observed and the calculated titre values in aqueous medium, and the subsequent change when the titrations are carried out in alcoholic medium, supports our views on the hydrolytic and adsorptive behaviour of such ferro and ferricyanide complexes (cf. Saxena and coworkers, previous publications).

In direct titrations adsorption of Co^{++}-ions by the precipitate would tend to lower the titre values in aqueous medium. In the reverse titrations cobalt ferrocyanide on hydrolysis, would release some $Fe(CN)_6^{4-}$-ions which will consume some extra amount of $Co(NO_3)_2$, howsoever, little it may be and hence the amount of $Co(NO_3)_2$ required will be slightly greater than the calculated equivalent. Alcohol suppresses adsorption and hydrolysis and hence a closer approach to the theoretical values is envisaged by the experimental results. In presence of 30% alcohol the observed values almost coincide with the calculated titre values.

The addition of electrolytes like $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, K_2SO_4 does not appreciably change the end point except that the jump in potential decreases in their presence. In very dilute solutions of the reactants, no appreciable break in potential is observed in presence of NH_4NO_3 and K_2SO_4 which probably make the electrode insensitive.

The results of potentiometric titrations are in conformity with the investigations of I. V. Tananaev and M. I. Levina[8] by electrochemical

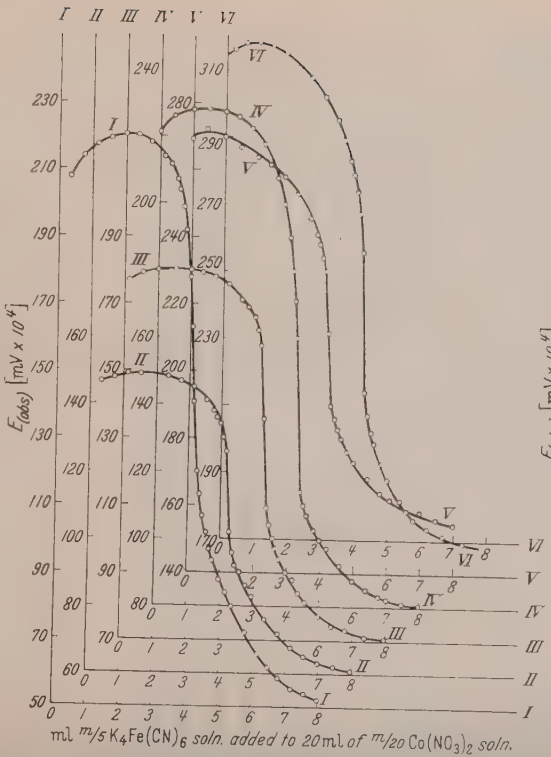

Fig. 1. Direct Titrations. Curve *I* 0% alcohol; *II* 10% alcohol; *III* 20% alcohol; *IV* 30% alcohol; *V* 2 g $(NH_4)_2SO_4$; *VI* 4 g $(NH_4)_2SO_4$

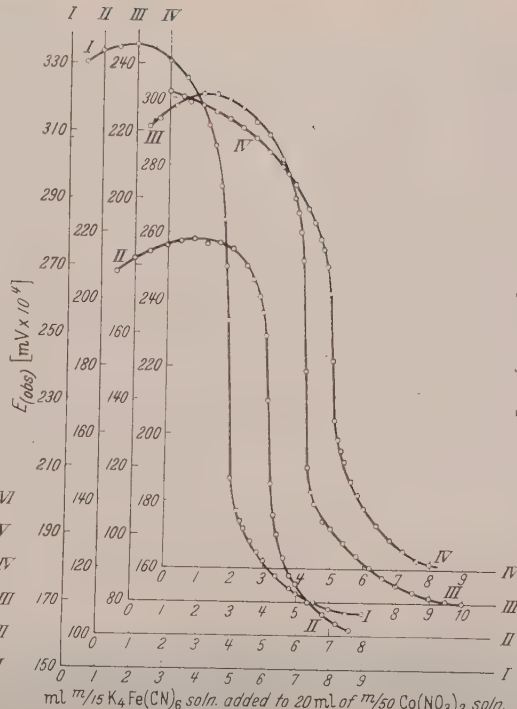

Fig. 2
Direct Titrations. Curve *I* aqueous; *II* 20% alcohol; *III* 30% alcohol; *IV* 2 g $(NH_4)_2SO_4$

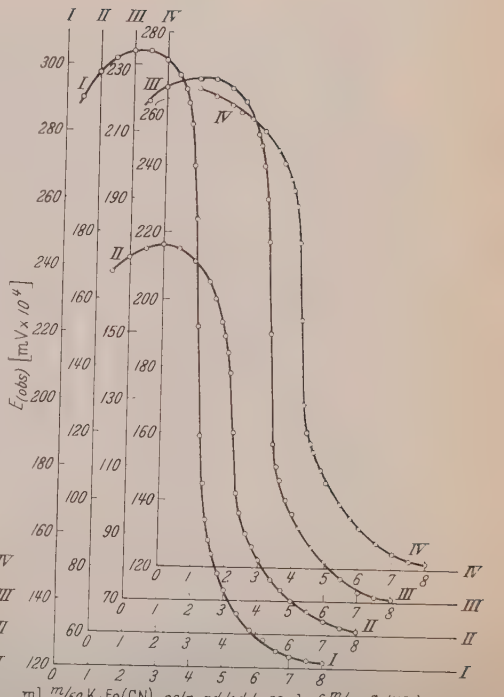

Fig. 3
Direct Titrations. Curve *I* aqueous; *II* 20% alcohol; *III* 30% alcohol; *IV* 2 g $(NH_4)_2SO_4$

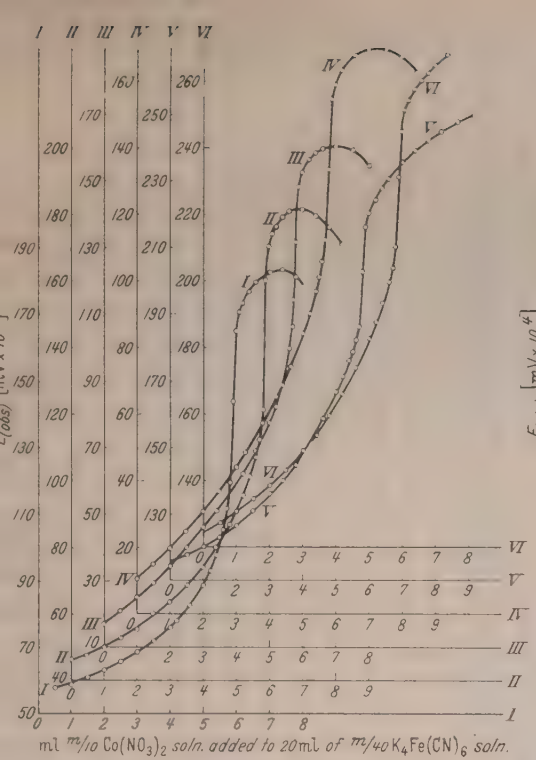

Fig. 4. Inverse Titrations. Curve *I* aqueous; *II* 10% alcohol; *III* 20% alcohol; *IV* 30% alcohol; *V* 2 g $(NH_4)_2SO_4$; *VI* 4 g $(NH_4)_2SO_4$

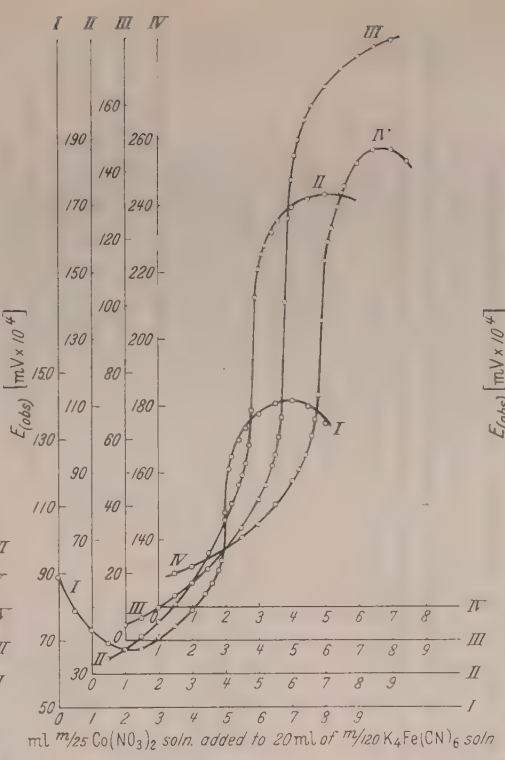

Fig. 5
Inverse Titrations. Curve *I* aqueous; *II* 20% alcohol; *III* 30% alcohol; *IV* 2 g $(NH_4)_2SO_4$

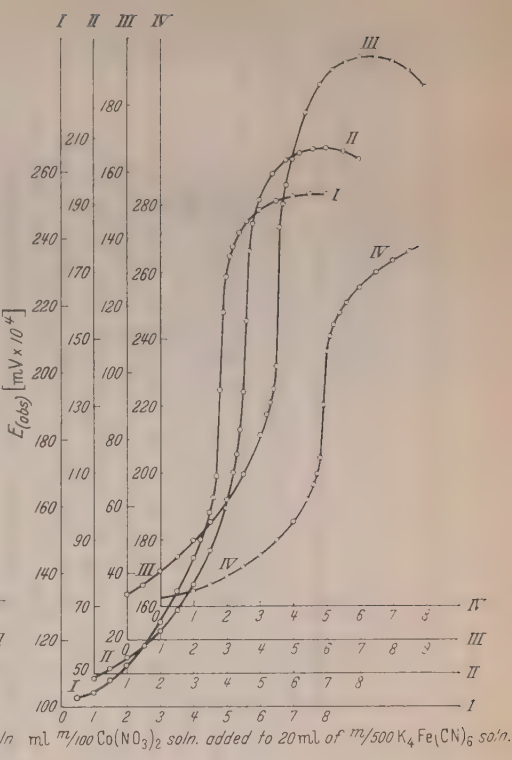

Fig. 6
Inverse Titrations. Curve *I* aqueous; *II* 20% alcohol; *III* 30% alcohol; *IV* 2 g $(NH_4)_2SO_4$

methods which suggest that cobaltferrocyanide is not a pure compound. There is no evidence of the formation of $K_2CoFe(CN)_6$ as suggested by W. D. Treadwell and D. Chervet[9].

Summary

The formation and precipitation of cobaltferrocyanide has been studied by potentiometric titrations between cobalt nitrate and potassium ferrocyanide using ferricyanide-ferrocyanide electrode both by the direct and the inverse methods. The end point obtained from the maximum value of $\Delta E/\Delta C$ corresponds to the formation of a compound having the composition $4Co_2Fe(CN)_6 \cdot 3K_4Fe(CN)_6$ with either of the substance used as the reagent. The titration curves have a regular shape, a sharp break in potential occurs at the end point and the results are accurate and reproducible. The effects of electrolytes and alcohol in varying concentrations on the end point as well as on the nature of the curves has been studied. In presence of 30% alcohol, the observed titre values closely approach the calculated points of equivalence required for the formation of the above compound.

References

[1] Britton, H. T. S., and E. N. Dodd: J. chem. Soc. (London) **1933**, 1543. — [2] Gaspar y Arnal, T., and A. Castrogirona y Pozuraml: An. Real Soc. españ. Física Quím. **24**, 323 (1926). — [3] Kolthoff, I. M., and N. H. Furman: Potentiometric Titrations, New York, 1947, p. 323. — [4] Masaki, K.: Bull. chem. Soc. Japan **7**, 188 (1932); cf. Z. analyt. Chem. **90**, 286 (1932). — [5] Paris, R.: C. R. Acad. Sci. **199**, 863 (1934). — [6] Rigamonti, R.: Gazz. chim. ital. **68**, 803 (1938). — [7] Saxena, R. S. and coworkers: J. Indian chem. Soc. **28**, 141, 221, 703 (1951); **29**, 263, 284, 529, 535 (1952); **31**, 53, 56, 157 (1954); Z. anorg. allg. Chem. **276**, 204 (1954); **285**, 90 (1956). — [8] Tananaev, I. V., and M. I. Levina: Ž. anal. Chim. **3**, 31 (1948); cf. Chem. Abstr. **42**, 6257 f. — [9] Treadwell, W. D., and D. Chervet: Helv. chim. Acta **5**, 633 (1922); **6**, 550 (1923); cf. Z. analyt. Chem. **65**, 144 (1925/26). — [10] Werner, F. F.: Z. analyt. Chem. **58**, 23 (1919). — [11] Williams, H. E.: Proc. chem. Soc. (London) **28**, 317 (1913).

Prof. Dr. Ram Sahai Saxena, M. Sc., Ph. D., Chemical Laboratories, Government College, Kota, (Rajasthan) India

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Studies in Uranium(VI) Complexes with Organic Ligands

Spectrophotometric Study of the Composition of Uranium(VI)-EDTA Complex

By

G. Gopala Rao and G. Somidevamma

With 7 Figures in the text

(Eingegangen am 21. Februar 1957)

Brintzinger and Hesse[1], reported the formation of a salt having the composition $UO_2^{2+}H_2(C_{10}H_{22}N_2O_8) \cdot H_2O$. They observed that the salt readily decomposes to yield a precipitate of the hydroxide. The compound was isolated by dissolving the solid ethylene diamine tetracetic acid in an aqueous uranyl salt solution. Watt and Machel[7] made unsuccessful attempts to isolate the UO_2^{2+}-EDTA complex. However, Cabell[2] presented qualitative evidence in favour of the reaction

$$2UO_2^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow (UO_2)_2Y + 2H^+.$$

He observed that the p_H of a solution of uranyl nitrate drops to a value of 3 by mixing it with dipotassium EDTA. But he was unable to obtain conclusive evidence in favour of the 2:1 ratio from his potentiometric titration data, because the curves obtained were not well defined. Cabell stated that the uranyl-EDTA complex is unstable. It hydrolyses rapidly and the uranium is precipitated as the p_H is increased. The instability of the uranium(VI)-EDTA complex has been utilised by Přibil and Vorlíček[5], for the precipitation of uranium by the addition of ammonium hydroxide in the presence of EDTA, which prevented the precipitation of other heavy metals. Recently, Hara and West[3] have also observed that, when a solution of uranyl nitrate is mixed with a solution of ethylene diamine tetracetic acid, the p_H of the mixture is found to be lower than that of either component. This drop in p_H is taken to be an indication that chelation takes place with a consequent release of hydrogen ions from the organic addendum. By carrying out the high frequency oscillometric titration of uranium(VI) with EDTA and its salts, Hara and West have established that the reacting ratios of metal to addendum is 2:1. They believed that the salt is stable within the narrow range of 3.5—4.0 p_H. Hara and West have shown that a quantitative estimation of uranium(VI) is possible with a standard solution of trisodium EDTA detecting the end point by means of the high frequency oscillator.

Most heavy metals normally react with EDTA to form 1:1 chelates. In view of the unusual composition reported for the uranium(VI)-EDTA complex, we have considered it necessary to investigate the problem by a different experimental technique. We have utilised optical absorption measurements, adopting the method of continuous variations.

Experimental

Materials

1. Uranyl perchlorate employed in this investigation is prepared from a sample supplied by Mallinckrodt Chemical Works, New York, conforming to the analytical standard of purity. Studies have also been made with uranyl acetate in place of uranyl perchlorate.

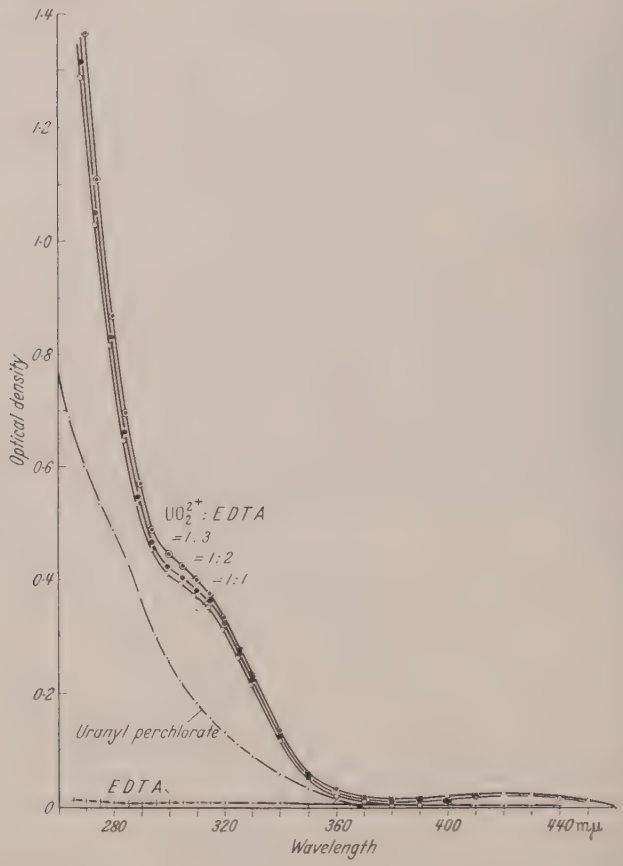

Fig. 1. Absorption curves for uranium-EDTA complex. Concentration of uranyl perchlorate solution = 0.001 molar; concentration of EDTA solution = 0.001 molar

2. Disodium EDTA. The disodium EDTA used in this investigation is a sample of "guaranteed reagent" quality supplied by E. Merck, Darmstadt, supplied under the trade name Titriplex-3.

All absorption measurements have been made with a Hilger Uvispek spectrophotometer, using 1 cm quartz cells. Both uranyl perchlorate and EDTA have been conveniently used as 0.001 molar solutions.

From Fig. 1, it will be seen that EDTA has very little absorption in the region where absorption measurements have been made. From a comparison of the absorption curves for uranyl perchlorate and uranyl perchlorate-EDTA mixtures, it will be observed that the absorption of the uranyl perchlorate-EDTA mixture begins to show an increase over that of the uranyl perchlorate blank from 3,700 Å, the difference in

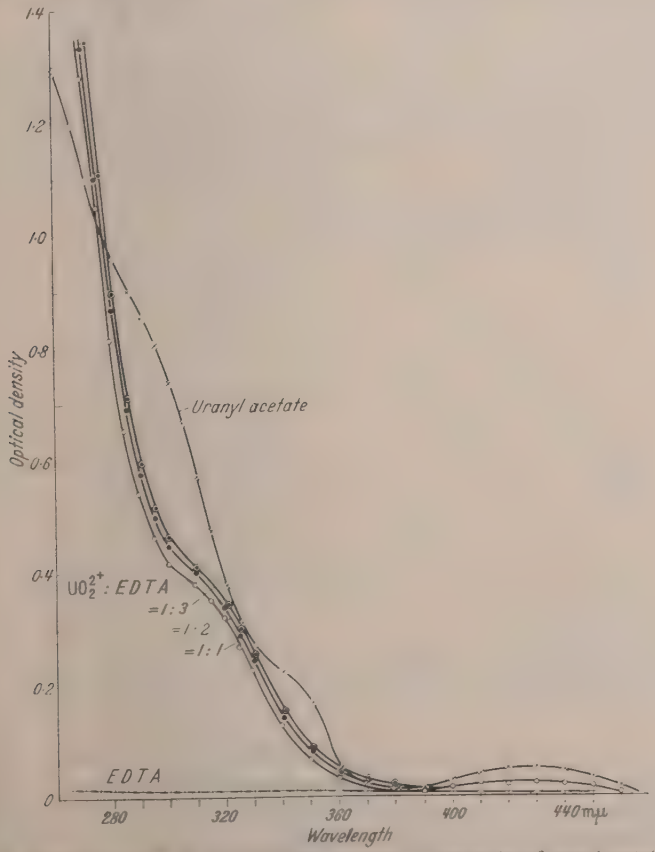

Fig. 2. Absorption curves for uranium-EDTA complex. Concentration of uranyl acetate solution = 0.001 molar; concentration of EDTA solution = 0.001 molar

absorption increasing with decreasing wavelength for all ratios of mixtures. The curves obtained with uranyl acetate show a somewhat different behaviour. A glance at Fig. 2 shows that the absorption for the uranyl acetate-EDTA mixture is somewhat lower than that of the uranyl acetate blank in the wavelength range 4,600—2,800 Å; whereas below 2,800 Å for all mixtures studied, the absorption is higher than that of the uranyl acetate blank.

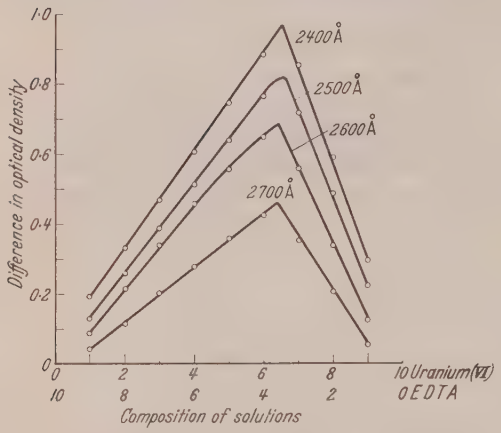

Fig. 3. Continuous variations study on uranium(VI)-EDTA system. Concentration of uranyl perchlorate solution $= 1 \times 10^{-3}$ molar; concentration of EDTA solution $= 1 \times 10^{-3}$ molar

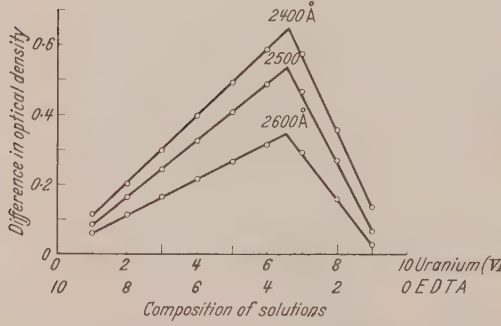

Fig. 4. Continuous variations study on uranium(VI)-EDTA system. Concentration of uranyl acetate solution $= 1 \times 10^{-3}$ molar; concentration of EDTA solution $= 1 \times 10^{-3}$ molar

Composition of the Complex. We have shown that the absorbing complex has a ratio UO_2^{2+}: EDTA of 2:1 by a modification of Jobs method[4] of continuous variations proposed by Vosburgh and Cooper[6], using varying molar ratios of uranyl perchlorate and EDTA, but taking care to see that the sum of their molar concentrations remains constant. The optical density measurements have been made for this purpose in the wave length range 2,400 Å—2,700 Å, using the hydrogen lamp as the source of illumination. The Jobs curves with uranyl perchlorate-EDTA are given in Fig. 3 and the Jobs curves with uranyl acetate-EDTA mixtures are plotted in Fig. 4. The curves in both the cases indicate the formation of only one complex with a ratio UO_2^{2+}:EDTA = 2:1. Our spectrophotometric measurements thus lend support to the composition originally suggested by Cabell for the uranium(VI)-EDTA complex and recently confirmed by Hara and West from oscillometric titration data.

Table 1. *Influence of* p_H *on Stability of* U^{VI}*-EDTA Complex*

	Ratio of U^{VI}: EDTA			
	1:0	1:1	1:2	2:1
p_H 6	precipitation immediately	no precipitation even in six days	no precipitation even in six days	no precipitation even in six days
p_H 7	precipitation immediately	no precipitation even in six days	no precipitation even in six days	turbidity starts after six days
p_H 8	precipitation immediately	no precipitation even in five days	no precipitation even in five days	turbidity starts after five days
p_H 8.5	precipitation immediately	no precipitation even in 24 hours	no precipitation even in 24 hours	turbidity starts after 24 hours
p_H 9.5	precipitation immediately	slight turbidity after 4 hours	slight turbidity after 4 hours	slight turbidity after 4 hours

Stability of the Complex. Although the uranium(VI)-EDTA complex is believed to be unstable as evidenced by the precipitation of the uranium on the addition of bases, we have now found that the complex is stable up to a p_H of 8.5—9.5. Mixtures of M/40 uranyl acetate with M/40

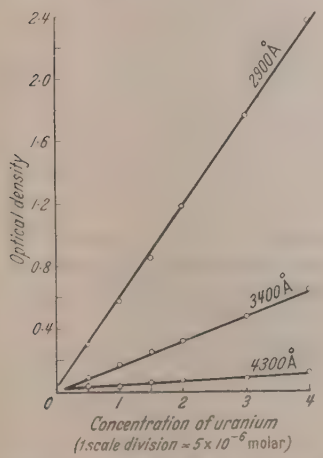

Fig. 5. Validity of Beers Law. Uranium(VI): EDTA = 1:1

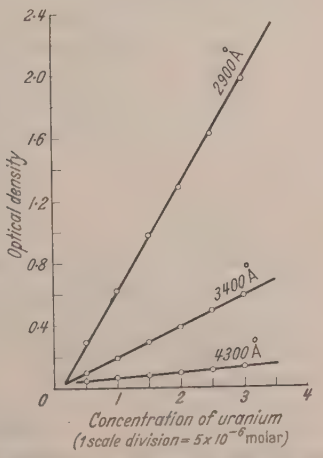

Fig. 6. Validity of Beers Law. Uranium(VI): EDTA = 1:2

EDTA have been prepared in varying ratios, and the p_H was adjusted with the addition of carbonate free ammonia solutions to the required value. The results are tabulated in Table 1.

Validity of Beers Law. Adherance to Beers Law has been studied for the mole ratios uranium: EDTA of 1:1; 1:2, and 2:1 for the wave

lengths 2.900 A, 3.400 Å and 4.300 (4.500) Å. The results are plotted in the Fig. 5, 6, and 7. From these curves it is evident that the validity of Beers Law is excellent in the concentration range 5 to 25×10^{-6} molar. It thus appears possible that uranium(VI) can be estimated with EDTA in this concentration range by a photometric method.

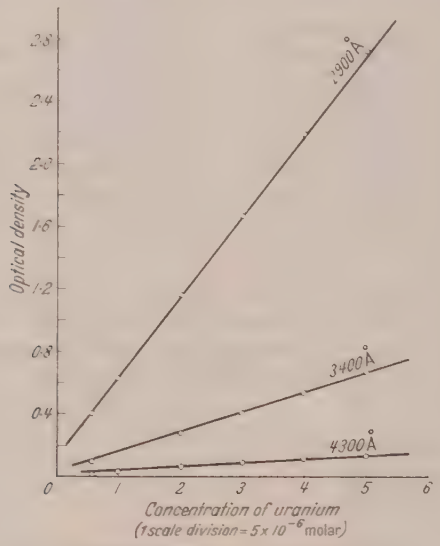

Fig. 7. Validity of Beers Law. Uranium(VI): EDTA = 2:1

Summary

1. A spectrophotometric study of uranium(VI)-EDTA complex has now been made for the first time. Adopting the method of continuous variations, we have shown that there is definite evidence for the formation of a single complex of the composition UO_2^{2+}: EDTA = 2:1.

2. The uranium(VI)-EDTA mixture follows Beers Law in the concentration range 5 to 25×10^{-6} molar.

References

[1] Brintzinger, H., and G. Hesse: Z. anorg. allg. Chem. **249**, 113 (1942). — [2] Cabell, M. J.: Analyst **77**, 859 (1952). — [3] Hara, R., and Ph. W. West: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 285 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 233 (1955/56). — [4] Job, P.: Ann. Chimica (10) **9**, 113 (1928). — [5] Přibil, R., and T. Vorlíček: Chem. Listy **46**, 216 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **139**, 130 (1953). — [6] Vosburgh, W. C., and G. R. Cooper: J. Amer. chem. Soc. **63**, 437 (1941). — [7] Watt, G. W., and A. R. Machel: J. Amer. chem. Soc. **72**, 2801 (1950).

Prof. G. Gopala Rao, Dr. Sc., Head of the Department of Chemistry,
Andhra University Waltair (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

III. Analyse organischer Stoffe

Literatur. K. H. Bauer, *Die organische Analyse*. 3. ergänzte und erweiterte Auflage, bearbeitet von H. Moll. XIX, 628 Seiten mit 27 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1954. Preis 32, - DM.

Das umfassende Werk von Bauer lag im Jahre 1944 fertig vor. Es kam nach dem Kriege in den Handel, war kurze Zeit darauf vergriffen, erschien 1949 in zweiter Auflage und ist jetzt bereits in der dritten Auflage herausgekommen. Diese Aufzählung zeigt, wie groß das Bedürfnis nach einem Werk über die qualitative organische Analyse ist und wie sehr das Werk von Bauer den Erwartungen entspricht, die an ein derartiges Buch gestellt werden. Prof. Dr. K. H. Bauer starb kurz vor der Fertigstellung des Werkes, die 2. und 3. Auflage bearbeitete Dr. H. Moll, der die von Bauer gewählte Anordnung des Stoffes beibehielt, aber das Buch jeweils durch Einfügen neuer Abschnitte und Berücksichtigung der neuen Literatur ergänzte. In den 27 Kapiteln des Werkes werden die Nachweismethoden für die Elemente und alle wesentlichen Gruppen von organischen Verbindungen behandelt. Diese sind eingeteilt in Kohlenwasserstoffe mit ihren Halogensubstitutionsprodukten, hydroxylhaltige Verbindungen, Äther, Chinone, Nitro- und Nitroso-Verbindungen, Amine, Aldehyde, Ketone, Säuren und Derivate, schwefelhaltige Verbindungen, Kohlenhydrate, Harnstoff und Derivate, Purine, Eiweißstoffe, Fette, Wachse, ätherische Öle, Harze, Glykoside, Saponine, Gerbstoffe, Alkaloide, Sterine, Gallensäuren, Vitamine. Das letzte Kapitel des Buches enthält Anweisungen für die Chromatographie und die Durchführung der Mikromethoden nach Kofler (das Kapitel ist von Prof. Dr. L. Kofler selbst geschrieben). Ein ausführliches Autoren- und Sachregister bildet den Abschluß des Werkes, das angesichts seiner vielfachen Bewährung keiner besonderen Empfehlung mehr bedarf.

A. Kurtenacker

R. Krzikalla: *Rechentafeln zur chemischen Elementaranalyse*. 232 Seiten mit Text in deutscher, englischer und französischer Sprache. Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim 1956. Preis Ganzleinen 12,— DM.

Oft ist der Organiker gezwungen, rasch die prozentuale Zusammensetzung einer mutmaßlichen Verbindung und andererseits aus dem Analysenbefund die einfachste Summenformel einer Verbindung kennen zu lernen. Hierfür liefern die Rechentafeln des Verfassers zu den in einer Vertikalspalte angeführten, häufig vorkommenden Molekulargewichten bereits die Prozentzahlen der in Frage kommenden Elemente, so daß eine schnelle Orientierung ermöglicht und Rechenfehler weitgehend vermieden werden.

O. Fuchs

---

1. Elementaranalyse

Über die neuere Entwicklung der quantitativen organischen Elementaranalyse berichtet G. Kainz. In der 1. Mitteilung[1] werden die Elemente C, H und O be-

[1] Österr. Chemiker-Ztg. 57, 216—221 (1956). Univ. Wien.

handelt. Der Verf. geht hierbei von den Problemen, die seit den grundlegenden Arbeiten F. Pregls aufgetaucht sind, aus und erörtert die wichtigsten Verfahren, die maßgeblich an der Weiterentwicklung der organischen Mikroanalyse beteiligt gewesen sind. Bei der C—H-Bestimmung wird gezeigt, daß die Oxydation organischer Verbindungen oft durch Bildung flüchtiger Crackprodukte (insbesondere Methan), welche thermisch sehr resistent sind, erschwert wird, so daß zur Zeit Pregls nur eine individuelle Verbrennung zum Ziele führte, während später bessere Oxydationsbedingungen, insbesondere die Erhöhung der Ofentemperatur auf 800—900° C sogar eine Automatisierung der Verbrennung ermöglicht haben. Weiterhin werden die bei der Abtrennung von störenden Beimengungen auftretenden Probleme, vor allem die Abtrennung der Stickoxyde, erörtert. Bei der Endbestimmung der Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxyd wird der Übergang von den früher allgemein üblichen gravimetrischen Verfahren zu den titrimetrischen und gasvolumetrischen Verfahren aufgezeigt. Ein Kapitel über die Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege weist auf die Grenzen dieser Methodik hin. Bei der Sauerstoffbestimmung wird vor allem die Literatur über Fehlermöglichkeiten der Methode von Schütze-Unterzaucher kritisch erörtert und zwischen Fehlern, die von der Apparatur und den Reagentien herrühren und solchen, die von der Crackung der organischen Substanz stammen, unterschieden. (67 Literaturhinweise.)

In einer weiteren Mitteilung[1] werden die Entwicklungstendenzen, die aus den Veröffentlichungen über die Stickstoffbestimmung resultieren, aufgezeigt. Bei der Dumas-Bestimmung wird dargelegt, wie die Fehler einer unvollständigen Verbrennung der Probe erkannt werden, die sowohl zu negativen als auch zu positiven Fehlresultaten führen können. Es wird darauf hingewiesen, daß die positiven Fehler ihre Ursache in Crackprodukten haben, die schwierig verbrennbar sind (z. B. Methan) und die das Stickstoffvolumen im Azotometer vergrößern. Sodann werden die Versuche zur Behebung geschildert, die schließlich zur Automatisierung der Verbrennung geführt haben. Besonders ausführlich wird die Weiterentwicklung der Kjeldahl-Bestimmung besprochen. Bezüglich der Veraschung der Probe werden die Einflüsse der Konstitution der Probe sowie die Zusammensetzung und Temperatur des Aufschlußgemisches erörtert. Im besonderen wird auf die Grenzen und Ausnahmen der Kjeldahl-Bestimmung eingegangen, die ihre Erklärung in partieller Stickstoffabspaltung sowie im unvollständigen Aufschluß finden. Abschließend wird eine Deutung des bisher kaum geklärten Reaktionsverlaufes der Kjeldahl-Bestimmung gegeben. Demnach erfolgt die Abspaltung von Stickstoff bei Veraschung gewisser Verbindungen durch thermische Einwirkung und ist konstitutionsbedingt, während die Bildung von Ammoniak aus der organischen Verbindung über eine CN-Gruppierung verläuft, die durch Schwefelsäure zu Ammoniak (Kohlendioxyd und Wasser) verseift wird. Somit scheint beim Kjeldahl-Aufschluß ein oxydativer Vorgang (Abbau der organischen Substanz durch konz. Schwefelsäure) mit einem hydrolytischen Vorgang (Verseifung der CN-Gruppierung) gekoppelt zu sein. (54 Literaturhinweise.) G. Kainz

Verwendung des thermischen Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat in der organischen Elementaranalyse. J. Körbl[2] berichtet nochmal ausführlich über die von ihm entwickelten Verfahren der Elementaranalyse[3], die so gute Ergebnisse liefern, daß sie fast an allen tschechischen Arbeitsstätten eingeführt sind.

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **57**, 242—246 (1956).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1705—1721. Forsch.-Inst. f. Pharmazie u. Biochem., Prag (ČSR).

[3] Vgl. Fußnote[2], S. 35.

A. Okáč und M. Vrchlabský[1] berichten ebenfalls über ihre günstigen Erfahrungen mit der Methode der katalytischen Verbrennung von J. Körbl[2]. Das Verfahren ist einfach durchzuführen und gibt bessere Resultate als die Methode von M. O. Koršun[3]. Gegenüber den bekannten Verfahren von H. ter Meulen bestehen die Vorteile in der Schwammstruktur des Katalysators, die den Träger Asbest überflüssig macht und darin, daß das in dem Katalysator vorhandene Silber ein starkes Absorptionsvermögen des Katalysators für SO_2, Halogen und Stickoxyde bedingt. In der qualitativen Analyse ist das Verfahren von J. Körbl und R. Přibil[4] das einzige, das alle Elemente in einer Probe nachzuweisen gestattet. Der Nitratnachweis im wäßrigen Auszug der bei der Verbrennung erhaltenen Masse muß mit Phenolsulfonsäure geschehen, da Diphenylamin durch die vorhandenen oxydierend wirkenden Stoffe auch in Abwesenheit von Nitrat oxydiert wird. Man verdampft den wäßrigen Auszug zur Trockne, gibt 1 Tropfen Phenolsulfonsäure zu und neutralisiert mit konz. Ammoniaklösung. In Anwesenheit von Nitrat entsteht eine intensiv gelbe Färbung. Die von J. Körbl[5] für die quantitative Analyse empfohlenen Absorptionsröhren halten die Verff. nicht für zweckmäßig. Sie schlagen die Anwendung von Röhren mit 2 Einschnürungen oder von Preglschen Absorptionsröhren vor. Der Sauerstoffstrom muß so reguliert werden, daß er auch während des eigentlichen Verbrennungsvorganges nicht wesentlich verlangsamt wird oder gar zum Stillstand kommt. Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen bewährt sich die von J. Körbl[2] angegebene Absorption mit dem feuchten Katalysator nicht. Verff. empfehlen eine Absorption außerhalb des Verbrennungsrohres mit einer 20 cm langen Schicht des trockenen Katalysators, wodurch die Stickoxyde selbst aus einem Gas mit 50% Stickoxydgehalt zurückgehalten werden, so daß sich für C gute, für H nur etwas zu hohe Werte ergeben.

H. Kubtenacker

Zur Aufklärung der Fehlerquellen bei der Mikroanalyse organischer Verbindungen (elementaranalytische Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff) stellten H. Fujiwara und M. Kan[6] nach genormten Analysenmethoden systematische Untersuchungen an und werteten die erhaltenen Ergebnisse statistisch aus. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte zeigten normale Streuung, die Genauigkeit betrug 0,25%. Es wurde keine bedeutsame Differenz zwischen den Personen festgestellt, die die Analysen ausführten. Weiter ließ sich feststellen, daß die Ursache größerer Analysenfehler fast ausschließlich in der unzureichenden Wägegenauigkeit zu suchen ist.

Um die Fehler nach Möglichkeit auszuschalten, arbeiteten H. Fujiwara und M. Kan[7] ein genau genormtes Verfahren aus. Die Normung bezieht sich insbesondere auf die Durchführung der Wägung und des Verbrennungsvorganges, die bisher weitgehend dem Belieben der einzelnen Analytiker überlassen waren.

K. Machner

---

[1] Chem. Listy **50**, 2042—2043 (1956) [Tschechisch]. Naturwiss. Fak., Brünn (ČSR).

[2] Chem. Listy **49**, 858, 862, 1532, 1664 (1955); **50**, 232, 1120 (1956); vgl. diese Z. **150**, 299, 300 (1956); **153**, 282—284, 293 (1956); **155**, 430 (1957).

[3] Koršun, M. O., und N. E. Gelman (Helman): Noryje metody elementarnogo mikroanaliza, Goschimizdat, Moskau 1949; vgl. auch diese Z. **108**, 125 (1937).

[4] Chem. Listy **50**, 236 (1956); vgl. diese Z. **153**, 282 (1956).

[5] Chem. Listy **49**, 929 (1955); vgl. diese Z. **150**, 300 (1956).

[6] J. pharmac. Soc. Japan **75**, 1213—1218 (1955); **76**, 886—892 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd., Osaka (Japan).

[7] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 883—886 (1956) [Japanisch].

Zur Kohlenstoffbestimmung in organischen Verbindungen verwendet S. Ohashi[1] die schon mehrfach[2] zur Elementaranalyse benutzte Zersetzung durch Erhitzen mit einem KJO_3-Überschuß in starker Phosphorsäure. Ähnlich wie bei der Sauerstoffbestimmung von R. D. Hinkel und R. Raymond[3] wird das entwickelte CO_2 in Natronlauge (hier 0,1 n) absorbiert und die überschüssige Natronlauge nach Ausfällen des Carbonats durch 10%ige $BaCl_2$-Lösung mit Salzsäure (hier 0,1 n) gegen Thymolblau als Indicator zurücktitriert. Aus der Differenz berechnet man den Gehalt an Kohlenstoff. Die verwendete Apparatur (Abb. im Original) besteht hauptsächlich aus folgenden drei Teilen: dem schon früher[2] beschriebenen Reaktionsgefäß, dem mit wasserfreiem $Na_2S_2O_3$ gefüllten Jodabsorptionsrohr und dem CO_2-Absorber (die letzten beiden nach Hinkel und Raymond[3]). Die benutzte starke Phosphorsäure muß im Gegensatz zu früher[2] eine Dichte von 1,96 haben und wird durch Eindampfen handelsüblicher Phosphorsäure bis 320°C bereitet. Eine Analyse (10—60 mg Einwaage), die 50 min in Anspruch nimmt, läßt sich auf $\pm$ 2% genau durchführen. Die Ergebnisse von C-Bestimmungen verschiedenartiger organischer Verbindungen sind im Original angeführt, dem auch Einzelheiten des Arbeitsganges zu entnehmen sind. Das beschriebene Verfahren ist nach Meinung des Verf. der Methode von D. D. van Slyke[4] in bezug auf die benötigte Arbeitszeit und die Genauigkeit der Ergebnisse unterlegen, übertrifft sie jedoch hinsichtlich der Billigkeit der Apparatur und der Einfachheit der Arbeitsweise. Auf flüchtige Verbindungen kann das Verfahren nicht angewendet werden.

F. Schärtl

Halbmikrobestimmung von Nitro- und Nitrosogruppen. B. Buděšínský[5] beschreibt eine Bestimmungsmethode, die auf der Reduktion der Nitro- und Nitrosoverbindungen durch metallisches Cadmium und der komplexometrischen Titration der in Lösung gegangenen Cadmiummenge beruht. Das metallische Cadmium erweist sich bei der vergleichenden Prüfung einer Reihe von Metallen (Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ni, Cu, 2%iges Zinkamalgam) als das am besten geeignete Reduktionsmittel. Für die aromatische Nitrogruppe werden 6 Äquiv., für die aliphatische Nitrogruppe und die aromatische Nitrosogruppe 4 Äquiv. Reduktionsmittel verbraucht; aliphatische Nitrosoverbindungen lassen sich nicht bestimmen. Bei einigen halogenhaltigen Nitroverbindungen erhält man infolge teilweiser Reduktion des Halogens zu hohe Resultate. In manchen Fällen (Pikrinsäure, 4-Nitrophenol, 2-Chlor-4-nitrophenol) entstehen bei Zugabe des Ammoniumpuffers infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff gefärbte Lösungen, die die visuelle Titration erschweren oder unmöglich machen. Zur Beseitigung der Störung setzt man der Lösung vor der Pufferzugabe 0,5 g Natriumsulfit zu. Die Mehrzahl der funktionellen Gruppen stört nicht. — *Ausführung.* Man löst 0,8 mg-Äquiv. der Probe wenn nötig unter Erwärmen in 5 ml Methanol, gibt nach dem Abkühlen 5 Plätzchen Cadmiummetall zu, und treibt die Luft aus dem Kolben durch CO_2 aus. Dann versetzt man mit 5 ml 0,7 m Salzsäure, verschließt den Kolben sofort mit Schliffstopfen und schüttelt 60 min auf der Schüttelmaschine. Hierauf gießt man die über dem Metall befindliche Lösung sorgfältig ab, spült mit 3 × 10 ml Wasser nach, gibt 5 ml von dem üblichen ammoniakalischen Puffer p_H 10, ferner Eriochrom-

[1] Bull. chem. Soc. Japan **28**, 585—588 (1955). Univ. Kanazawa (Japan).

[2] Kiba, T., S. Ohashi, T. Takagi und Y. Hirose: Jap. Analyst **2**, 446 (1953). — Ohashi, S.: Bull. chem. Soc. Japan **28**, 171, 177, 537 (1955); vgl. diese Z. **150**, 308 (1956); **152**, 289 (1956); **157**, 37 (1957).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 470 (1953); vgl. diese Z. **143**, 65 (1954).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 1706 (1954); vgl. diese Z. **148**, 284 (1955/56).

[5] Chem. Listy **50**, 1931—1935 (1956) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochem. Prag (Tschechoslow.).

schwarz T-Indicator zu und titriert mit 0,05 m Äthylendiamintetraacetatlösung (ÄDTA-Lösung) bis zum Farbumschlag nach Blau. Bei dem gleichzeitig durchgeführten Blindversuch soll der Verbrauch 0,40 ml ÄDTA-Lösung nicht übersteigen. Ein höherer Verbrauch zeigt an, daß der Luftsauerstoff unvollständig entfernt war. — Das Cadmiummetall wird in genau gleichen Plätzchen von 8 mm ⌀ und 1 mm Dicke angewendet. Zur Aktivierung wird es 30 min mit 0,25 m Salzsäure geschüttelt und ist in dieser Form, verschlossen aufbewahrt, etwa 1 Monat brauchbar. H. Kurtenacker

Stickstoffbestimmung. *Zur Bestimmung in Nitroverbindungen und Oximen* verwendet S. Ohashi[1] sein schon früher[2] beschriebenes Verfahren der Zersetzung mittels Jodsäure ($KJO_3 + H_3PO_4$). Da der Stickstoff aus Nitroverbindungen und Oximen bei direkter Anwendung dieses Verfahrens teilweise als NO oder NO_2 frei wird, ist eine vorherige Reduktion dieser Verbindungen zu Aminen erforderlich. Als bestes Reduktionsmittel hat sich für diesen Zweck metallisches Eisen in verdünnter Schwefelsäure erwiesen. — *Arbeitsweise.* 10—30 mg der Substanz (entsprechend 1—5 ml N_2) wägt man in ein Wägeröhrchen ein, gibt dieses in das Reaktionsgefäß der bereits[2] beschriebenen Apparatur und löst die Substanz in 1—1,5 ml Aceton auf. Dann fügt man 50—60 mg Eisenpulver und 1 ml 6 n Schwefelsäure hinzu und erwärmt gelinde auf einem Wasserbad, wobei die Reduktion zum Amin stattfindet. Man erhitzt weiter, bis alles Aceton und der größte Teil des Wassers verdampft sind, läßt abkühlen, versetzt mit 3—5 ml starker Phosphorsäure[2] (s. auch unten) und KJO_3 (zwei- oder dreimal so viel wie theoretisch erforderlich) und verfährt weiter wie früher[2] beschrieben. Es ist zu beachten, daß überschüssiges Eisen restlos aufgelöst ist, da sonst durch Wasserstoffentwicklung Fehler verursacht werden. Falls notwendig, bringt man Reste an Eisen vor dem KJO_3-Zusatz durch Erhitzen mit starker Phosphorsäure in Lösung. Eine Bestimmung läßt sich in 50 min mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2% durchführen. Beleganalysen für mehrere Nitroverbindungen und Oxime sind im Original angegeben. — Die bei dem beschriebenen Verfahren benutzte starke Phosphorsäure, die durch Eindampfen handelsüblicher Phosphorsäure bis 300°C hergestellt wird, hat eine Dichte von etwa 1,93. Über Dichte und chemische Zusammensetzung bei verschiedenen Entwässerungstemperaturen werden vom Verf. noch einige Angaben gemacht.

F. Schärtl

S. Ohashi und H. Makishima[3] dehnen das vorstehende Verfahren auf die *Bestimmung von Nitratstickstoff* aus, indem sie die Nitrate zunächst mit Salicylsäure zu Nitrosalicylsäure umsetzen und diese dann zu dem entsprechenden Amin reduzieren. Zur Ausführung der Bestimmung verwendet man die bereits früher beschriebene Apparatur[1]. Zwischen das Reaktionsgefäß und den Kippschen CO_2-Generator wird jedoch noch eine Gaspipette mit Niveaugefäß geschaltet, die mit 42%iger wäßriger Glycerinlösung beschickt ist (vgl. Abb. 1). — *Arbeitsweise.* Die Probe mit einem NO_3-Gehalt von 6—12 mg wird im Reaktionsgefäß mit 1,5—2,0 ml konz. Schwefelsäure und 70 mg Salicylsäure etwa 15 sec unter Drehen des Kolbens in der Bunsenflamme erwärmt. Zur Reduktion der erhaltenen Nitrosalicylsäure gibt man zu der noch heißen Lösung 50 mg Natriumthiosulfat und erhitzt etwa 4—5 min bis zum Auftreten weißer Schwefelsäuredämpfe. Nun fügt man 5 ml hochkonzentrierter Phosphorsäure[4] und nach vollständigem Abkühlen 1,5 g Kaliumjodat hinzu, verbindet das Reaktionsgefäß über die Gaspipette mit dem CO_2-Generator, verdrängt die im

[1] Bull. chem. Soc. Japan **28**, 537—541 (1955). Univ. Kanazawa (Japan).
[2] Bull. chem. Soc. Japan **28**, 177 (1955); vgl. diese Z. **152**, 289 (1956).
[3] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 700—703 (1956). Univ. Kanazawa (Japan).
[4] Ohashi, S.: Bull. chem. Soc. Japan **28**, 177 (1955); vgl. diese Z. **152**, 289 (1956).

Kolben und in der Pipette enthaltene Luft und verbindet mit dem Azotometer. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 200—250° C erhitzt und das entwickelte Gas in der Pipette gesammelt. Nach vollständiger Zersetzung der Probe treibt man das Gas im Kohlendioxydstrom in das Azotometer über und berechnet nach Abzug des Blindwertes aus dem abgelesenen Stickstoffvolumen in üblicher Weise den Nitratgehalt der Probe. Die Genauigkeit der Methode ist mit ± 2% relativ angegeben. Versuche, das beschriebene Verfahren zur *Bestimmung von Stickstoff in Düngemitteln* anzuwenden, waren erfolgreich. K. Machner

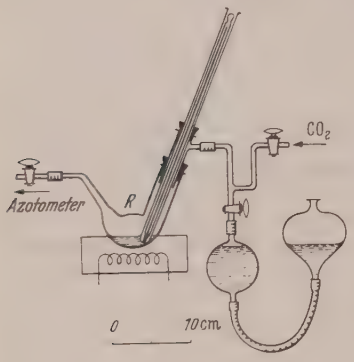

Abb. 1. Anordnung zur Bestimmung von Nitratstickstoff nach Ohashi und Makishima
R Reaktionsgefäß

Die Stickstoffbestimmung einiger heterocyclischer Verbindungen nach Kjeldahl liefert nach Mitteilung von F. Scheffer und W. Ziechmann[1] einwandfreie Werte, wenn man Aufschlußzeiten von 150 bis 180 min bei sonst üblicher Arbeitsweise anwendet (100—300 mg Substanz werden mit einer Spatelspitze Selenreaktionsgemisch und 20 ml konz. Schwefelsäure versetzt und gekocht. Bei Pyridin oder sonstigen flüchtigen N-Verbindungen empfiehlt sich die Anwendung eines Rückflußkühlers). Zu langes Kochen kann zu Stickstoffverlusten führen. Die Versuche wurden mit Pyridin, Indol, Tryptophan, Kreatinin und Histidin durchgeführt. G. Kainz

Bei der direkten Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen nach dem früher angegebenen Verfahren[2] können, wie M. O. Koršun und Je. A. Bondarevskaja[3] jetzt mitteilen, auch die Halogene mitbestimmt werden. Die Einwaage wird pyrolytisch im Quarzrohr zersetzt, die aktiven Zersetzungsprodukte treten an den Katalysator (platinierter auf 900° C erhitzter Ruß)[4] und werden durch einen N_2-Strom in den Absorptionsapparat getrieben, der mit Ascarit und Anhydron gefüllt ist. Hier werden die Halogenwasserstoffdämpfe absorbiert und können anschließend titriert werden. Das aus dem Sauerstoff der organischen Substanz entwickelte CO tritt weiter in eine Röhre mit auf 100° C erhitztem CuO und wird zu CO_2 oxydiert, die Gewichtszunahme durch CO_2 dient zur Bestimmung des Sauerstoffs. Eine Komplikation entsteht bei der Halogenbestimmung, falls der Prüfstoff nicht genug oder gar keinen Wasserstoff enthält (z. B. Hexachloräthan), dann wird zu wenig Halogen gefunden, das sich im Pt-Ruß festsetzt. In solchen Fällen muß man der Einwaage einen Kohlenwasserstoff, z. B. Paraffin, beimischen. Beim erneuten Erhitzen holt das Paraffin auch das zurückgehaltene Halogen aus dem Pt-Ruß heraus. Es kommt allerdings vor, daß elementares Jod (violette Dämpfe) entweicht. Auch hier hilft Paraffinzusatz, der wohl

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **74**, 247—249 (1956). Göttingen, Nikolausberger Weg 7.

[2] Koršun, M. O.: Zavodskaja Laborat. **9**, 615 (1940); **10**, 241 (1941); vgl. diese Z. **139**, 64 (1953).

[3] Dokl. Akad. Nauk SSSR **110**, 220—222 (1956) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR.

[4] Siehe auch I. J. Oita und H. S. Conway: Analyt. Chemistry **26**, 600 (1954); vgl. diese Z. **145**, 356 (1955).

auch eine gleichzeitige Bestimmung des Schwefels ermöglichen wird. Bei der pyrolytischen Zersetzung kann die Länge der Pt-Ruß-Schicht auf 3 cm herabgesetzt werden. 8 Beleganalysen weisen die Brauchbarkeit des Verfahrens nach.

A. v. Wilpert

2. Qualitative und quantitative Analyse

Die Bestimmung organischer Acetylenverbindungen führt S. Siggia[1] durch Hydratation in saurer Lösung in Gegenwart von ionogenem Quecksilber als Katalysator durch. Nach $RC \equiv CR' + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} RCOCH_2R$ werden Acetylenverbindungen dabei in Ketone übergeführt, die anschließend durch Oximierung mit Hydroxylaminhydrochlorid maßanalytisch bestimmt werden. Unvollständig oximierbare Ketone (z. B. Acetophenon aus Phenylacetylen) werden nach H. A. Iddles und C. E. Jackson[2] als 2,4-Dinitrophenylhydrazone bestimmt. Mono- sowie disubstituierte Acetylenverbindungen sind mit einem Fehler von $\pm 2\%$ bestimmbar. Einer Bestimmung nicht zugänglich sind Substanzen, bei denen sekundäre bzw. tertiäre Kohlenstoffatome der Acetylenbindung benachbart sind, sowie Acetylen-Bromverbindungen und wahrscheinlich auch Acetylen-Chlorverbindungen. Äthylenverbindungen, sowie saure oder alkalische Begleitsubstanzen stören nicht. — Carbonylsubstanzen bzw. carbonylbildende Verbindungen, wie Acetale und Vinyläther stören und werden durch eine Leerwertbestimmung (Oximierung) erfaßt. In Gegenwart größerer Mengen von Aldehyden oder Acetalen, die zum Teil durch Quecksilberionen katalytisch oxydiert werden, bestimmt man den tatsächlichen Leerwert mit Vergleichssubstanzen. — *Ausführung.* 10 ml einer methanolischen Lösung (0,005—0,02 Mol Acetylenverbindung) gibt man in einen 200 ml-Dreihalskolben, in dem sich 20 ml Katalysatorlösung (0,5 g Quecksilber(II)-sulfat in 2 ml konz. Schwefelsäure und 63,4 ml Wasser gelöst) befinden. Man erhitzt 1 Std unter Rückfluß und kühlt anschließend im Eisbad, ohne den Rückflußkühler abzunehmen. Schließlich wäscht man den Kühler mit 10 ml Methanol-Wasser (1:1) nach, läßt abtropfen, setzt in die beiden seitlichen Kolbenhälse Glas- und Kalomelelektrode ein und neutralisiert die Lösung bei abgenommenem Kühler mit 0,1 n alkoholischer Natronlauge auf p_H 7. Nun fügt man 50 ml Hydroxylaminhydrochloridreagens (0,5 n in Methanol-Wasser, 1:1) zu, erhitzt 1 Std unter Rückfluß, kühlt im Eisbad und wäscht den Kühler mit Methanol-Wasser (1:1). Die Lösung wird unter Nachwaschen mit 50 ml Methanol-Wasser (1:1) in ein 400 ml-Becherglas gebracht, wobei der größte Teil des festen Rückstandes im Kolben verbleiben soll. Die freie Salzsäure wird potentiometrisch mit 0,5 n-Natronlauge titriert. — *Unvollständig oximierbare Ketone* werden mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt: 10 ml methanolische Lösung mit etwa $4 \cdot 10^{-4}$ Mol Substanz, werden mit 20 ml Katalysatorlösung 1 Std wie beschrieben gekocht. Nach Abkühlen und Nachwaschen des Kühlers mit 10 ml Methanol-Wasser (1:1) entsteht ein weißer Niederschlag, der jedoch die Bestimmung nicht stört. Ohne den Rückflußkühler abzunehmen, leitet man nun 5—10 min Schwefelwasserstoff durch die Lösung. Man filtriert vom ausgefallenen Quecksilbersulfid ab (Nachwaschen mit Methanol-Wasser, 1:1), gibt 50 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (bei 0° C in 2 n Salzsäure gesättigte Lösung) zu und läßt 30—60 min stehen. Man erwärmt bis zum Zusammenballen des Niederschlags, filtriert durch einen Gooch-Tiegel, trocknet bei 100° C

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1481—1483 (1956). General Aniline & Film Corp. Easton, Pa. (USA).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **6**, 454 (1934); vgl. diese Z. **106**, 70 (1936).

und wägt. Falls das entstandene Hydrazon in Gegenwart von Methanol merklich löslich ist (Vorversuch!), wird vor der Filtration durch längeres Kochen Methanol weitestgehend entfernt. Acetylenverbindungen mit Hydroxylgruppen sind im allgemeinen wegen zu großer Löslichkeit des Hydrazons nicht bestimmbar.

K. Gassner

Der Nachweis von Aminen als Tetraphenyloborate, den F. E. Crane jr.[1] beschreibt, beruht auf der schnellen und quantitativen Niederschlagsbildung entsprechend der Gleichung: $Org\,N^- - B(C_6H_5)_4 \rightarrow Org\,NB(C_6H_5)_4$, wobei $Org\,N^-$ ein in irgendeiner Weise substituiertes Ammoniumion bedeutet, also RNH_3^-, $RR_1NH_2^-$, $RR_1R_2NH^-$ oder $RR_1R_2R_3N^-$. Die basische Ionisationskonstante der Amine muß allerdings mindestens $1 \cdot 10^{-11}$ betragen. Die Einführung einer negativen NO_2-Gruppe verhindert die Fällung bis auf einen kleinen Teil, die Einführung zweier Nitrogruppen verhindert die Fällung vollständig, ebenfalls die Einführung löslicher Gruppen. Von anorganischen Kationen stören K, Rb, Cs, Hg, Ag. Die Bestimmung der Schmelzpunkte der Amintetraborate erlaubt die Identifizierung bestimmter Amine. Die quantitative Bestimmung der Amine beruht auf der potentiometrischen Titration des Tetraphenylobors im Niederschlag, den man zu diesem Zweck in Aceton-Wasser (1:1) löst. $(C_6H_5)_4B^-$ wird dann unter potentiometrischer Endpunktsanzeige mit $AgNO_3$ bis zur Bildung von $AgB(C_6H_5)_4$ titriert. — *Arbeitsweise. Allgemeiner Aminnachweis.* 5—10 mg Amine werden gelöst und nach Einstellen eines p_H-Wertes von 2—3 mit 6 n Salzsäure auf 5 ml verdünnt. Die Zugabe von 1—2 ml 0,6%iger wäßriger Natriumtetraphenyloboratlösung (Bereitung nach G. H. Gloss[2]) bewirkt die Bildung eines dichten, gewöhnlich weißen Niederschlages. — *Identifizierung des Amins.* Man gibt die Boratlösung langsam unter Rühren zu einem 10—20%igen Überschuß des in 15—20 ml Salzsäure gelösten Amins (p_H 2 bis 3), saugt den Niederschlag ab, wäscht mit destilliertem Wasser und trocknet bei 60° C. Dann bestimmt man den Schmelzpunkt. — *Potentiometrische Titration der Tetraphenyloboratniederschläge.* Man löst 0,2—0,4 mÄquiv. in etwa 90 ml wäßrigem Aceton (1:1), fügt als Pufferlösung eine Mischung von 3,0 ml 3m Essigsäure und 3,0 ml 3m Natriumacetatlösung hinzu und titriert potentiometrisch mit 0,06 n wäßriger $AgNO_3$-Lösung mit Ag-Indicatorelektrode und Glaselektrode als Vergleichselektrode unter Verwendung eines Beckman-p_H-Gerätes. Hildegard Pluskal

Ein Verfahren zur Abtrennung der flüchtigen Amine von Ammoniak und zum papierchromatographischen Nachweis der Amine nebeneinander beschreiben F. Schmidt und H.-U. Bauriedl[3]. Die Alkylamine werden vor der papierchromatographischen Auftrennung von den übrigen Substanzen durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Zur Entfernung des gleichzeitig übergehenden Ammoniaks werden die Amine in die Hydrochloride übergeführt und die getrockneten Hydrochloride mit Chloroform extrahiert, wobei alle Aminhydrochloride außer Monomethylaminhydrochlorid und Ammoniumchlorid in Lösung gehen. Die Trennung der letzteren erfolgt mit abs. Alkohol, in dem nur Methylaminhydrochlorid gelöst wird. Bei der anschließenden papierchromatographischen Auftrennung des Aminhydrochloridextraktes verdient das von R. A. Clayton und F. M. Strong[4] angegebene Methyläthylketon-Propionsäure-Wassergemisch den Vorzug. — *Arbeitsweise.* Das *biologische Material* (z. B. *Harn* oder *Eiter*) wird mit MgO oder Natriumcarbonat alkalisiert und im Vakuum bei 20—25° C wasserdampfdestilliert. Das Destillat wird in 1 n Salzsäure aufgefangen und im Vakuum zur Trockne ein-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1794—1797 (1956). Rutgers Univ., New Brunswick.
[2] Chemist-Analyst **42**, 55 (1953).
[3] Naturwissenschaften **43**, 470 (1956). Univ. Jena.
[4] Analyt. Chemistry **26**, 1362 (1954); vgl. diese Z. **147**, 212 (1955).

gedampft. Nach Trocknen des Hydrochloridrückstandes über Phosphorpentoxyd wird dieser im Mikrosoxhletapparat 3 Std mit Chloroform extrahiert (Extrakt I). Der in Chloroform unlösliche Anteil wird in wenig Wasser gelöst, mit gelbem Quecksilberoxyd versetzt, mit Sodalösung auf p_H 8 gebracht, 1 Std geschüttelt und 12 Std stehen gelassen. Hierauf filtriert man vom Rückstand ab und dampft das Filtrat nach Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne ein. Der Trockenrückstand wird mit wenig abs. Alkohol digeriert. Nach Abfiltrieren vom unlöslichen Ammoniumchlorid erhält man Extrakt II. Die Extrakte I und II werden jeweils auf 1—5 ml eingeengt und dann mit Methyläthylketon-Propionsäure-Wassergemisch (75 : 25 : 30) aufsteigend auf Sch. & Sch.-Papier 2043 b Mg 1 chromatographiert. Der Nachweis der prim. und sek. Amine erfolgt mit Ninhydrinlösung, der Nachweis der tertiären Amine durch Behandeln mit Joddampf im Exsiccator. Folgende Amine (R_f-Werte in Klammer) konnten nebeneinander nachgewiesen werden: *Äthylamin* (0,57), *n-Propylamin* (0,69), *i-Propylamin* (0,65), *n-Butylamin* (0,70), *i-Amylamin* (0,80), *Allylamin* (0,62), *Dimethylamin* (0,55), *Diäthylamin* (0,81), *Dipropylamin* (0,96), *Di-i-butylamin* (0,95), *Trimethylamin* (0,53), *Monomethylamin* (0,55). G. Kainz

Quartäre Ammoniumsalze. Nach einem von B. Buděšínský und E. Vaníčková[1] entwickelten Verfahren sind die Salze auf Grund der Fällung mit Kaliumjodocadmat ($K_2[CdJ_4]$), dem Reagens von W. Marmé, komplexometrisch bestimmbar. Die Methode besitzt gegenüber anderen die Vorteile, daß sie selektiver und für quartäre Verbindungen allgemeiner anwendbar ist, sowie daß Änderungen der Konzentration der zu ermittelnden Stoffe und der p_H-Werte nur geringen Einfluß haben. Ein Nachteil besteht darin, daß jede Verbindung eine spezifische Konzentration des Reagenses erfordert. Nur konstitutionsnahe Verbindungen werden in gleicher Weise gefällt. Die Fällung ist bei Einhaltung der notwendigen Reagenskonzentration im Bereich von p_H 3—8 vollständig, der Niederschlag frei von überschüssigem Reagens. Die Niederschläge entsprechen der allgemeinen Formel $X_2^{n+}(CdJ_4)_n^{2-}$. Das Cadmium wird in diesen Salzen komplexometrisch ermittelt. — *0,1 m Fällungsreagens.* Man löst 20,85 g Cadmiumsulfat, 90 g Kaliumjodid und 2 g Natriumsulfit in 1 Liter bidestilliertem Wasser. *Allgemeine Ausführung.* Man löst eine 1,5 –1,8 mg-Äquivalenten der betreffenden quartären Base oder ihres Salzes entsprechende Einwaage in einem 50 ml-Meßkolben in Wasser, fügt 1 Tropfen Methylrotlösung zu und stellt den p_H-Wert so mit 0,1 n Salzsäure bzw. Natronlauge ein, daß sich die Flüssigkeit mit 1 Tropfen gerade gelb färbt. Den Meßkolben füllt man bis etwa zur Hälfte mit Wasser und setzt unter Umrühren genau 10 ml 0,1 m Reagenslösung zu. Die Lösung vermischt man gründlich, ergänzt zur Marke und vermischt erneut. Hierauf filtriert man sofort durch ein trockenes Filter. Die ersten 10 ml Filtrat verwirft man, von der weiteren Menge pipettiert man 25 ml in einen Titrierkolben, fügt 2 ml Ammoniakpuffer und Eriochromschwarz T (Lösung in bekannter Weise hergestellt) zu, verdünnt mit 50 ml Wasser und titriert mit 0,01 m Äthylendiamintetraacetatlösung (ÄDTA-Lösung) bis zum Farbumschlag von Rotviolett nach Blau. Gleichzeitig führt man eine Blindtitration ohne quartäre Base oder deren Salz aus. Umrechnungsfaktoren für eine Reihe von Basen sind im Original angegeben. *Tetraäthylammoniumbromid* kann nach dem vorstehenden Verfahren bestimmt werden, man verdünnt aber in einem 25 ml-Meßkolben. 1 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung entspricht 4,205 mg Tetraäthylammoniumbromid. Von *Flaxedil (Tris-β-diäthylamino-äthylpyrogallol-äther-tris-jodäthylat)* sind 0,5 bis 0,9 mg-Äquivalente in einen 100 ml-Meßkolben einzuwägen. Zur Fällung verwendet man 10 ml 0,05 m Reagenslösung. 1 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung entspricht 5,943 mg Flaxedil. H. Freytag

[1] Chem. Listy **50**, 1241—1245 (1956) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. Pharm. u. Biochem. Prag (ČSR).

J. Knabe[1] schlägt *zur Gehaltsbestimmung von Salzen quartärer Ammoniumbasen* eine alkalimetrische Bestimmung der freien Basen nach erfolgtem Anionenaustausch vor. — *Ausführung.* 10 ml Anionenaustauscher III Merck bzw. Amberlite IRA 400 (Austauschkapazität 0,7 m Äquiv. ml) werden in einer Trennsäule (⌀ 10 mm) mit 100 ml 4%iger Natronlauge (Durchlaufgeschwindigkeit 3 ml/min) in die OH-Form gebracht. Man wäscht mit CO_2-freiem Wasser neutral, läßt das quartäre Salz (etwa 1 mÄquiv., gelöst in 10 ml Wasser) durch die Säule laufen (1 ml/min) und wäscht mit insgesamt 40 ml Wasser nach. Das Eluat wird entweder nach Vorlage von 0,1 n Salzsäure mit 0,1 n Natronlauge oder direkt mit 0,1 n Salzsäure titriert. Es werden meist weniger als 100% gefunden, jedoch zeigen Parallelbestimmungen gute Übereinstimmung. Fehler können entstehen, falls das Salz einer mehrbasischen Säure in ungenauem stöchiometrischem Verhältnis vorliegt. Bei *Cholindihydrogencitrat* werden vermutlich aus diesem Grund über 100% gefunden. Die Methode wird zur Aufnahme in den Nachtrag zum DAB 6 vorgeschlagen. K. Gassner

In einer neuen Mitteilung erweitert J. Knabe[2] den Anwendungsbereich seines obigen Verfahrens auf *Salze quartärer Ammoniumverbindungen*, die nach ihrer Konstitution in 3 Gruppen eingeteilt werden: I. Salze quartärer Ammoniumbasen, die keine Estergruppierung im Molekül enthalten, II. Salze quartärer Ammoniumbasen mit Estergruppierung, die bei der Verseifung der Base neben der freien Säurekomponente eine Ammoniumbase mit einer alkoholischen Gruppe (Alkammoniumbase) liefern, III. Salze quartärer Ammoniumbasen mit Estergruppierung, die bei der Verseifung der Base einen betainartigen Körper liefern. Zur ersten Gruppe gehören von den untersuchten Verbindungen *Decacuran (Decamethylen-1,10-N,N'-trimethylammoniumbromid), Esmodil (N-trimethyl-methoxypropenylammoniumbromid) und Flaxedil (1,2,3-Tri-[β-triäthylaminoäthoxy]-benzoltrijodid).* Die Gehaltsbestimmung dieser Substanzen läßt sich glatt nach der in der 1. Mitt. für Cholinsalze angegebenen Vorschrift durchführen. Das Eluat wird mit 0,1 n Salzsäure titriert (Indicator nach Tashiro). — Zur zweiten Gruppe gehören *Atropin-N-methylbromid, Atropin-N-methylnitrat, Buscopan (Hyoscin-N-butylbromid), Doryl (Carbaminoylcholinchlorid), Pacyl (Theobrominessigsaures Bromcholinphosphat), Succinyl (Bis-cholin-succinat-dijodid).* Diese Esterbasen werden im alkalischen Milieu mehr oder weniger schnell verseift. Die Verseifung kann sowohl in der stark basischen Austauschersäule (III Merck bzw. Amberlite IRA 400) als auch im basischen Eluat eintreten. Während die teilweise Verseifung in der Austauschersäule ohne Einfluß auf die Gehaltsbestimmung ist, da die Säurekomponente im Anionenaustauscher zurückgehalten wird und die Alkammoniumbase mit Säure ebenso glatt titrierbar ist, wie die intakte Ausgangsbase, muß eine Verseifung im Eluat auf jeden Fall vermieden werden. Man fängt daher das Eluat in überschüssiger Säure auf und bestimmt den Säureüberschuß durch Titration mit 0,1 n Natronlauge (Indicator nach Tashiro), wie in der 1. Mitt. für *Neostigminsalze* angegeben. — Für die acidimetrische Gehaltsbestimmung von Substanzen der Gruppe III ist Vorbedingung, daß eine Verseifung der zu bestimmenden Base sowohl in der Säule als auch im Eluat vermieden wird. Man kann in diesem Falle durch Arbeiten in methanolischer Lösung, Auffangen des Eluats in verdünnter Säure und Rücktitration des Säureüberschusses die Verseifung weitgehend verhindern, erhält jedoch Werte, die stärkere Schwankungen zeigen und schlecht reproduzierbar sind. Daraus ergibt sich, daß die vorgeschlagene Methode für Substanzen der Gruppe III nur bedingt anwendbar ist. K. Machner

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **96**, 874—876 (1956). Techn. Hochsch. Braunschweig.
[2] Dtsch. Apotheker-Ztg. **96**, 1243—1246 (1956).

Zur Bestimmung geringer Mengen Alkoxylgruppen in siliciumorganischen Verbindungen verwenden S. V. Sjavcillo und Je. A. Bondarevskaja[1] das Verfahren von A. P. Krešков und G. D. Nessonova[2], das zwecks Steigerung der Empfindlichkeit wie folgt modifiziert wurde. — *Bestimmung der Äthoxylgruppen.* Man übergießt die Einwaage des Prüfstoffes (0,02 — 0,015 g in einer Ampulle) im Reaktionskolben mit 3 ml frischdest. Jodwasserstoffsäure (D 1,69—1,70), zerbricht die Ampulle unter der HJ-Schicht und setzt Phenol zu, falls sich die Substanz nicht in der Jodwasserstoffsäure lösen sollte. Das Kölbchen wird mit einer Waschflasche verbunden, die ein Gemisch gleicher Volumina von 10%iger $CdSO_4$-Lösung und 10%iger $Na_2S_2O_3$-Lösung enthält, das Ableitungsrohr der Waschflasche wird in ein Auffanggefäß mit 4 ml 10%iger Na-Acetatlösung (in Eisessig) — 5 bis 6 Tropfen Brom getaucht. Man leitet einen schwachen CO_2-Strom durch die Apparatur und erhitzt langsam bis zum Sieden, das 45 min gehalten wird. Der Inhalt des Auffanggefäßes wird in ein Kölbchen mit 1 g Na-Acetat übergeführt, mit einigen Tropfen Ameisensäure wird der Bromgeruch zum Verschwinden gebracht, dann werden 2 ml Schwefelsäure (1 : 4) und 1 ml 10%ige KJ-Lösung zugegeben und das ausgeschiedene Jod wird mit 0,02 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zurücktitriert. Die einfache Berechnung ergibt bei einer Empfindlichkeit von 0,01% einen relativen Fehler von 7% bei einer Bestimmung von 0,01—0,8% Äthoxylgruppen in Äthylpolysiloxanverbindungen. — *Bei der Bestimmung von Butoxylgruppen* (Tetrabutylester der Orthokieselsäure; Phenylpolysiloxanharze mit 0,5—6% Butoxylgruppen) wird ebenso verfahren, jedoch erfolgt die Erhitzung stufenweise: je 30 min bis 40°, bis 60° und bis 100° C, danach noch 15—20 min unter Einleiten von CO_2. Die Empfindlichkeit beträgt hier 0,1%, der Fehler liegt bei 11% (relativ). A. v. Wilpert

Ketone und Mischungen mehrerer Ketone sind oft nach den üblichen Methoden schwer zu identifizieren. H. Siegel und D. O. Schissler[3] schlagen für C_7- und C_8-Ketone vor, die Ketone zuerst in Pyridinlösung in die Hydrazone zu überführen und diese dann in einer relativ einfachen Apparatur über einem alkalisierten Katalysator (mit KOH behandeltes Porocel (Attapulgus Clay Co., Philadelphia, Pa.)) zu reduzieren. Das Reduktionsprodukt wird mehrfach mit 1 n Salzsäure gewaschen. 1 ml der nichtwäßrigen Phase wird über Silicagel chromatographiert, wobei die Abtrennung der gesättigten KW-Stoffe dadurch indiziert wird, daß diese im UV-Licht nicht fluoreszieren[4]. Diese Zone wandert besonders schnell. Die so gewonnenen gesätt. KW-Stoffe werden massenspektrometrisch analysiert. Aus den Molekülbruchstücken, die beim Elektronenstoß entstehen und die für jeden Kohlenwasserstoff eine eigene charakteristische Verteilung zeigen, läßt sich die Struktur der ursprünglich vorliegenden Ketone ermitteln. Die Methode wird an mehreren Ketonanalysen, vorzugsweise *5-Methyl-3-hexanon*, *4-Methyl-2-hexanon*, *5-Methyl-3-heptanon* und *3,4-Dimethyl-2-hexanon* demonstriert. J. Rasch

Zur Bestimmung von C-Methylgruppen haben V. H. Tashinian, M. J. Baker und Ch. W. Koch[5] eingehende Versuche angestellt, um verschiedene Reaktionsbedingungen, die man bisher noch weniger untersucht hatte, klarzustellen. Zur Vermeidung von Substanzverlusten führen die Verff. die Oxydation der organischen Substanz mit Chromsäure in einem verschlossenen Glasröhrchen durch, das in

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 613—614 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zusammenfassung.)

[2] Ž. anal. Chim. **4**, 220 (1949) [Russisch].

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1646—1648 (1956). Shell Developm. Co. Emeryville, Calif.

[4] Criddle, D. W., und R. L. LeTourneau: Analyt. Chemistry **23**, 1620 (1951); vgl. diese Z. **137**, 126 (1952/53).

[5] Analyt. Chemistry **28**, 1304—1308 (1956). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

einem zwischen 110 und 210° C heizbaren Bombenofen geschüttelt wird. Die anschließende Abdestillation der gebildeten Essigsäure aus dem Oxydationsgemisch erfolgt durch Einblasen von Wasserdampf. Zur Vermeidung einer etwaigen Kondensation von Wasserdampf befindet sich der Destillationskolben in einem Heizmantel, der kochendes Toluol (Kp 110,5° C) oder kochendes n-Butanol (Kp 117,7° C) enthält. Kochendes Wasser ist unzureichend. Essigsäure ist in der Oxydationslösung (5n Chromsäure + Schwefelsäure) bei Digestionstemperaturen über 120° C nicht mehr ganz beständig. Zusatz von Natriumhydrogensulfat verlangsamt die Weiteroxydation der Essigsäure, während ein Zusatz von 1—2 ml konz. Schwefelsäure zwar den oxydativen Abbau der organischen Probe zu Essigsäure fördert, andererseits aber auch bei längerer Digestionszeit (über 8 Std) zu merklichen Essigsäureverlusten infolge Weiteroxydation führt. Bezüglich des Aufschlusses stellen die Verff. fest, daß ein Zusatz von 1 ml Schwefelsäure zur Chromsäurelösung bei der Oxydation verschiedener Fettsäuren (Stearinsäure, 18-n-Propylheneicosansäure, 2,3,4-Trimethylhexadecansäure) brauchbare Werte ergibt, während ein Zusatz von 2 ml konz. Schwefelsäure bereits Minuswerte verursacht. Bei Verbindungen mit geminalen Dimethylgruppen (z. B. 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexandion) ist selbst nach 24stündiger Digestionszeit bei 120° C in Anwesenheit von 2 ml konz. Schwefelsäure die Ausbeute unbefriedigend. Die C-Methylbestimmung von Methylgruppen in alipathischen Aminen gibt in der Regel wesentlich zu tiefe Resultate. — *Arbeitsweise.* Die Analysenprobe, entsprechend einer Menge von 0,05—0,08 mMol C—CH_3, wird in ein Glasröhrchen von 18 mm Außendurchmesser und 15—22 cm Länge gebracht, mit 4 ml 5n Chromsäure und 1 ml konz. Schwefelsäure versetzt und zugeschmolzen. Dann bringt man das Röhrchen in einen Bombenofen (Abbildung im Original), fixiert es mit Stahlfedern, erhitzt auf 120° C und schüttelt 4—8 Std. Bei schwierig aufschließbaren Verbindungen setzt man der 5n Chromsäurelösung (4 ml) statt Schwefelsäure 7,5 g Natriumhydrogensulfat zu und erhitzt bis zu 16 Std. Nach Überführen der Aufschlußlösung in den Destillationskolben destilliert man die Essigsäure unter Einleiten von Wasserdampf über, während der Außenmantel des Destillationskolbens mit n-Butanol auf 118° C geheizt wird. G. Kainz

Den Nachweis ungesättigter Fettsäuren am Papierchromatogramm beschreiben J. Fries, A. Holasek und H. Lieb[1]. Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß die ungesättigten Fettsäuren am Chromatogramm mit Ozon behandelt und die gebildeten Aldehyde mit fuchsinschwefliger Säure angefärbt werden. Neben freien ungesättigten Fettsäuren können auch Ester, die solche Säuren enthalten, nachgewiesen werden. Als stabile Phase werden Kohlenwasserstoffe [Petroleumfraktion 190—220° C bzw. standardisiertes flüssiges Paraffin (Paraffinum liquidum) nach entsprechender Reinigung mit Oleum, konz. H_2SO_4, 1—3%iger Kaliumpermanganatlösung und konz. H_2SO_4, zuletzt Waschen mit NaOH-Lösung und Wasser] benutzt, als bewegliche Phase 90%ige Essigsäure, gesättigt mit Kohlenwasserstoffen. Flüssiges Paraffin hat den Vorteil, daß es weniger flüchtig ist als Undecan und somit das Papier im Kohlenwasserstoffgehalt konstanter ist. Im allgemeinen wird zur Vorbereitung das Papier durch eine 10%ige Lösung von Paraffin in Petroläther gezogen und anschließend getrocknet. Durch Variation der Paraffinkonzentration lassen sich die R_f-Werte beeinflussen. Bei höherer Konzentration liegen die R_f-Werte niedriger. Die Front wandert auf dem mit 10%igem Paraffin imprägnierten Papier absteigend nach 14 Std 30 cm. Untersucht wurden *Erucasäure*, *Ölsäure*, *Linolsäure* (je 80 µg) sowie *Leinölsäuren* und *Lebertransäuren* (je 400 µg). Die getrockneten Chromatogramme werden in Zylinder, durch die man Ozon streichen läßt, gehängt

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1722—1726. Univ. Graz (Österreich).

(20—60 min) und anschließend mit dem Schiffschen Reagens besprüht dargestellt aus 100 mg p-Rosanilin, 100 mg Natriumhydrogensulfit in 50 ml H_2O und Zusatz von 1 ml konz. Salzsäure; das Reagens ist nur begrenzt haltbar. Innerhalb 1 min erscheinen die Flecke. Die Farbe der Flecken ist von der Art der Säuren abhängig (Ölsäure und andere einfach ungesättigte Säuren: blau, mehrfach ungesättigte Säuren: rotviolett). Die Farbintensität läßt sich steigern, wenn das Chromatogramm vor der Ozoneinwirkung mit 1- bis 5%iger $NaHSO_3$-Lösung besprüht wird.

H. KATHEN

In den UR-Spektren von Fumarsäureestern treten nach Messungen von W. L. WALTON und R. B. HUGHES[1] charakteristische Absorptionsbanden bei 7,7, 7,9, 8,5, 8,6, 10,2, 12,9 und 15 μ auf, deren Lagen von der Natur der jeweils veresterten Alkohole praktisch unabhängig sind und die deshalb zum eindeutigen *Nachweis der Fumarsäureester* dienen können. Entsprechendes gilt für die Absorptionsbanden der Maleinsäureester bei 7,75, 8,00, 8,20 und 8,60 μ, von denen die Bande bei 8,20—8,30 μ besonders stark ist. An der gleichen Stelle (8,17 μ) liegt ein schwaches Band der Fumarsäureester, das von der 8,2 μ-Bande nicht getrennt wird, die Bande wird also scheinbar verbreitert. Diese „Verbreiterung" ist ein quantitatives Maß für die prozentuale Zusammensetzung von Gemischen der Ester, sofern diese mit den gleichen Alkoholen hergestellt sind. Typische Begleitstoffe wie Styrol und Vinyltoluol absorbieren bei dieser Wellenlänge nicht. Auch Phthalsäureester stören nicht allzusehr. Die Extinktionen, Halbwertsbreiten und relativen integralen Intensitäten, bezogen auf $I_{max} = 1{,}00$ der langerwelligen Absorptionsbanden der Fumarsäureester bei 10,2, 12,9 und 15 μ hängen von der Natur der jeweils veresterten Alkohole ab (Tabelle im Original). Die vorstehenden Ergebnisse wurden aus den Spektren der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, Cyclohexyl-, Nonyl-, Lauryl-, Tetrahydrofurfuryl-, β-Methoxyäthyl- und Polydipropylenglykolester der Fumar- und Maleinsäure gewonnen. Die Spektren sind im Original abgebildet. Sie wurden bei verschiedenen Konzentrationen (Lösungsmittel CS_2 bzw. Schichtdicken mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21 gemessen. Die Reinheitskriterien der untersuchten Substanzen sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die Fumar- und Maleinsäureester isomerisieren bei einstündigem Erhitzen auf 200° C in Gegenwart einer Spur Jod (Bombenrohr) vollständig.

H. SPECKER

N,N'-Maleinylhydrazin. T. TAKEUCHI, N. YOKOUCHI und K. ONODA[2] beschreiben in Fortsetzung einer früheren Mitteilung *ein polarographisches Bestimmungsverfahren für N,N'-Maleinylhydrazin*. Nachdem die Verf. in ihrer ersten Arbeit zunächst Lithiumchlorid als Grundlösung verwendet hatten, führen sie nunmehr die Bestimmung unter Verwendung von Phosphatpufferlösungen zwischen pH 3 und pH 7 als Grundelektrolyt durch. Man erhält sowohl für freies Maleinylhydrazin als auch für das Natriumsalz einbuchtige Stufen vom Halbstufenpotential $-0{,}99$ V bei pH 3 und $-1{,}84$ V bei pH 7, gemessen gegen die Normal-Kalomelelektrode (Tropfgeschwindigkeit 3,5 sec Tropfen). Das als Lösungsmittel für Maleinylhydrazin verwendete Dioxhexamin ergibt keine Stufung. Die Stufenhöhe ist konzentrationsproportional und wird im Bereich von etwa 0,2 bis $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ Mol Maleinylhydrazin/l vermessen. Beleganalysen, bei pH 3, pH 7 und mit Lithiumchlorid als Grundelektrolyt durchgeführt, zeigen z. T. relative Abweichungen von 5%.

---

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1388—1391 (1956). General Electric Co., Schenectady, N. Y. (USA).

[2] Jap. Analyst **5**, 399—403 (1956). Univ. Yamanashi und Nihon Tokusan Co., Ltd.

T. Takeuchi, M. Furusawa und K. Onoda[1] teilen *eine UV-spektrophotometrische Bestimmungsmethode von N,N'-Maleinylhydrazin* mit. Zur Messung sollen jeweils etwa 20 μg Maleinylhydrazin ml vorliegen. In Abwesenheit von Diäthanolamin wird die Probe in Wasser oder 0,0015 m—0,15 m Schwefelsäure gelöst und bei 302 mμ photometriert. In Gegenwart des Diäthanolaminsalzes von Maleinylhydrazin löst man die Probe entweder in 0,001 –0,3 m Diäthanolaminlösung und mißt bei 325 mμ oder in 0,0015—0,15 m Schwefelsäure und photometriert bei 302 mμ. Kleinere Mengen Hydrazinsulfat und Maleinsäure stören nicht. Man eicht im Bereich von etwa 5—25 μg Maleinylhydrazin ml. Die Bestimmung ist genauer als das oben mitgeteilte polarographische Verfahren. K. Gassner

Zur Standardisierung der amperometrischen Bestimmung von Sulfhydrylgruppen mit Silbernitrat haben B. C. Ray Sarkar und R. Sivaraman[2] die Cysteinbestimmung herangezogen und zur Analyse von mehr als 1 ml die rotierende Platinelektrode (130 U min), für kleinere Mengen eine vibrierende Platinelektrode (60 Hz) verwendet, d. h. eine an einer elektrischen Klingel befestigte Elektrode. Titriert wird mit 10^{-3} n Silbernitratlösung und in 29 ml Äthylalkohol und 1 ml Grundlösung (12 g Ammoniumnitrat und 50 ml konz. Ammoniak je 100 ml) für 1 –2 ml Cysteinlösung, bzw. für 0,025—0,050 ml Cysteinlösung in 0,25 –0,50 ml Äthylalkohol mit 0,025—0,05 ml Grundlösung. Es wird mit Blindproben korrigiert. Soll Cystin titriert werden, so erfolgt ein Zusatz gesättigter Natriumsulfitlösung. Der Fehler der Cysteinbestimmung liegt bei — 0,5%, für die Cystinbestimmung bei 1 –2%, wobei an der rotierenden Elektrode meist zu niedrige, an der Vibrierelektrode zu hohe Resultate beobachtet werden. Die verwendete Apparatur ist abgebildet und sehr genau beschrieben. Ebenso werden ausführliche Arbeitsvorschriften für die amperometrischen und die zum Vergleich herangezogenen volumetrischen Verfahren gegeben. K. Cruse

Eine Übersicht über neue chromatographische Methoden zur Trennung von Kohlenhydraten gibt B. Lindberg[3] an Hand der Literatur und auf Grund eigener Untersuchungen[4]. Im einzelnen behandelt der Verf. die papierchromatographischen und papierelektrophoretischen Methoden und dann besonders die Chromatographie an Kohlesäulen, bei der auch die verbessernde Trennwirkung von Boratpuffer berücksichtigt wird. A. Kurtenacker

Ein neues Fließmittel zur quantitativen Papierchromatographie von Zuckern gibt G. Giovannozzi-Sermanni[5] an. Es wird hergestellt durch Vermischen von 50 ml n-Propylalkohol, 72 ml Benzylalkohol, 20 ml Wasser und 20 ml 85%iger Ameisensäure. Sonst schwer voneinander trennbare Zucker zeigen bei Verwendung dieses Fließmittels deutlich voneinander unterschiedene R_f-Werte: *Saccharose* 0,17, *Glucose* 0,26, *Mannose* 0,30, *Arabinose* 0,32, *Fructose* 0,32, *Xylose* 0,33, *Ribose* 0,41. L. Acker

Zum Nachweis von Fructose und anderen Ketohexosen benützen R. K. Maurmeyer, E. M. Livingston und R. Michaels[6] die Grünfärbung mit Phenol-

[1] Jap. Analyst **5**, 404—407 (1956).

[2] Analyst **81**, 668—675 (1956). Defence Sci. Organis., New Delhi (Indien).

[3] Svensk kem. Tidskr. **68**, 473—482 (1956) [Schwedisch]. Svenska Träforskningsinst., Stockholm.

[4] Lindberg, B., und B. Wickberg: Acta chem. scand. **8**, 569 (1954); vgl. diese Z. **146**, 132 (1955).

[5] Nature (London) **177**, 586—587 (1956). Ist. Sci. Speriment. Tabacchi, Rom.

[6] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1600—1602. Brooklyn College, Brooklyn, N. Y.

Schwefelsäure-Eisessig-Reagens[1]. Die Reaktion wird mit sehr kleinen Mengen auf einem Objektträger durchgeführt. Die wenigstens 1—2 μg Fructose, 4 μg Raffinose, 3—4 μg Saccharose oder L-Sorbose oder 2 μg Inulin enthaltende Lösung wird auf einem Objektträger auf möglichst kleiner Fläche eingedampft, indem man nach und nach je 2 μl der Lösung auftropft, so daß der Rückstand einen Flecken von höchstens 2—3 mm im Durchmesser ausmacht. Zum Eindampfen wird der Objektträger zweckmäßig auf die Öffnung eines 250 ml-Erlenmeyer-Kolbens gelegt, in dem Wasser im Sieden gehalten wird. Man legt ein Deckblättchen auf und läßt dann das Reagens (13 g Phenol + 74 ml Eisessig — 13 ml konz. Schwefelsäure) von beiden Seiten des Deckblättchens einlaufen, so daß die Fronten sich in der Mitte treffen. Das Auftreten einer grünen Linie an dieser Stelle nach einminutigem Erwärmen des Objektträgers auf dem gleichen Erlenmeyer-Kolben ist für die Anwesenheit von Ketohexosen beweisend. Die angegebenen Mengen können bei etwas abgeänderter Arbeitsweise unter Vermeidung eines Reagensüberschusses in Gegenwart einer der folgenden Substanzen noch erkannt werden: 100 μg D-Galaktose, 60 μg Glucose, Lactose, Melibiose oder Inosit, 30 μg Mannose, 20 μg Arabinose, 10 μg Rhamnose, 2 μg Ribose und 0,5 μg Xylose. L. Acker

Über die Trennung und Identifizierung von Dithiocarbaminocarbonsäuren berichteten R. Zahradník und V. Kobrle[2] im Rahmen einer Untersuchungsreihe über die Reaktionen von Aminosäuren mit Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen der Dithiocarbaminocarbonsäuren stellte man her durch Einwirkung von überschüssigem Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur auf 0,25%ige Lösungen der Aminosäuren in Boratpuffer von p_H 9,2, der 50 Vol.-% Aceton enthielt. Die Reaktionsgemische wurden unter Schliffverschluß und in Stickstoff im Kühlschrank aufbewahrt. Die Trennung der Verbindungen gelingt papierchromatographisch auf Whatman Nr. 4-Papier, das mit einem Puffer imprägniert ist. Am besten bewährt sich hierzu 0,05 m Boraxlösung (p_H 9,2). Das imprägnierte Papier wird bei 80°C getrocknet. Folgende Lösungsmittelsysteme sind mit gutem Erfolg anwendbar: I. Äthanol/1-Butanol/0,05 m $Na_2B_4O_7$-Lösung (B) (10 : 50 : 40); II. 1-Butanol/Pyridin/B (50 : 30 : 30); III. 1-Propanol/25%iges Ammoniak/B (70 : 5 : 25). Von den Gemischen I und II wird die filtrierte obere Schicht verwendet. III kann ohne weiteres benutzt werden. Die Flecken können nach dem Verfahren von L. Jeňšovský[3] sichtbar gemacht werden. Nachstehend sind die festgestellten R_f-Werte für die Dithiocarbaminate der untersuchten Aminosäuren mitgeteilt: *Glycin* III 0,32 — *Alanin* I 0,04; II 0,15; III 0,40. — *Valin* I 0,08; II 0,20; III 0,55. — *Norleucin* I 0,18; II 0,34; III 0,71. — *Leucin* I 0,14; II 0,30; III 0,69. — *Serin* I 0,04; II 0,06; III 0,25. — *Threonin* I 0,04; II 0,10; III 0,39. — *Methionin* III 0,58. — *Phenylalanin* I 0,15; II 0,33; III 0,65. — *Tyrosin* I 0,08; II 0,27; III 0,47. — *Tryptophan* I 0,13; III 0,60. — *Asparaginsäure* I 0,03; III 0,28. — *Glutaminsäure* I 0,01; III 0,1. — *Lysin* I 0,01; III 0,26. — *Arginin* II 0,20; III 0,30. — *Histidin* III 0,34. — *Prolin* I 0,04; II 0,09; III 0,35. — *Oxyprolin* I 0,01; II 0,04; III 0,23. — Papierionophoretisch ist keine Trennung möglich. In den Säuren hat der Aminosäurerest nur geringen Einfluß auf die Beweglichkeit der Verbindungen. Hingegen lassen sich diese so von anderen Stoffen leicht trennen. H. Freytag

Die papierchromatographische Analyse von Mono-, Di- und Trinaphthalinsulfonsäuren läßt sich nach G. Spencer und V. Nield[4] mit tert.-Butanol/

[1] Maurmeyer, R. K., E. M. Livingston und H. Zahnd: J. biol. Chemistry **185**, 347 (1950); vgl. diese Z. **132**, 207 (1951).

[2] Chem. Listy **50**, 1649—1651 (1956) [Tschechisch]. Inst. f. Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten, Prag (ČSR).

[3] Chem. Listy **49**, 940 (1955).

[4] Chem. and Ind. **1956**, 922. The Clayton Aniline Co. Ltd., Clayton, Manchester.

n-Butanol Wasser (40 : 30 : 30) nach der aufsteigenden Methode ausführen. Die Lokalisierung der Flecke gelingt durch die UV-Absorption der Substanzen unter einer Quarzlampe, deren Strahlungsmaximum um etwa 253 mμ liegt. Zur quantitativen Bestimmung mißt man nach Elution der entsprechenden Zonen die Absorption der Lösungen bei 270—290 mμ. K. Gassner

Zur fluorimetrischen Bestimmung der isomeren β-Naphthylaminmonosulfosäuren schlagen F. Čuta und J. Borecký[1] zwei Arbeitsweisen vor. Bei der einen wird die Fluorescenzintensität (FI) bei konstantem p_H-Wert gemessen, bei der zweiten löscht man die Fluorescenz einer von den isomeren Säuren mit Aluminiumnitrat aus und mißt die verbleibende Fluorescenz, die den restlichen Säuren zugehört. — 1. *Direktes Meßverfahren.* Die verschiedenen isomeren β-Naphthylaminmonosulfonsäuren besitzen bei gegebenem p_H-Wert individuell verschiedene FI-Werte. Setzt man FI für das 2,8-Isomere gleich 1,30, so ergeben sich für die anderen Isomeren folgende Zahlen: 2,5-Isomeres 1,00, 2,7-Isomeres 0,90, 2,6-Isomeres 0,72. Die FI-Werte sind ungefähr linear abhängig vom Logarithmus der Konzentration der einzelnen Säuren. Bei vollständiger Neutralisation wird für jedes Isomere das Maximum der Fluorescenz erreicht, das sich bei weiterer Erhöhung des p_H-Wertes nicht mehr ändert. Die Bestimmung zweier Isomerer in einem binären Gemisch kann aus der Eichkurve erfolgen, die die Abhängigkeit von FI vom Mischungsverhältnis der Isomeren angibt. Die Eichkurve ist eine flache S-Kurve. Die Bestimmungsgenauigkeit an Hand der Eichkurve beträgt etwa 3%. Interpoliert man linear zwischen den FI-Werten der reinen Komponenten, so ergeben sich bis zu 20% Fehler. — 2. *Auslöschungsverfahren.* Die Fluorescenz der β-Naphthylaminmonosulfonsäuren wird durch zahlreiche Salze unterdrückt, von denen Aluminium- und Kupfersalze die wirksamsten sind. Die Verff. verwenden 0,3 m $Al(NO_3)_3$-Lösung. Bei den unten angegebenen Arbeitsbedingungen wird die Fluorescenz der am stärksten fluorescierenden 2,8-Säure auch durch 35 ml der $Al(NO_3)_3$-Lösung (im Gesamtvolumen von 50 ml) nicht unterdrückt. Um in Gemischen mit dieser Säure die Fluorescenzen der anderen Isomeren auszulöschen, sind folgende Mengen der $Al(NO_3)_3$-Lösung notwendig: für das 2,6-Isomere 20 ml, für das 2,5-Isomere 35 ml, für das 2,7-Isomere 25 ml. Zur *Analyse binärer Gemische* versetzt man 10 ml der Probe im 50 ml-Meßkolben mit so viel 0,3 m $Al(NO_3)_3$-Lösung als zum Auslöschen der Fluorescenz der zu eliminierenden Säure erforderlich ist, füllt zur Marke auf und mißt FI. Zur Konstruktion der Eichkurve trägt man die Meßwerte im Koordinatensystem gegen die Konzentration der einzelnen Säuren auf. Die Analysenfehler betragen bei Benutzung der Eichkurven $\pm$ 4,2%. Bei linearer Interpolation aus den Werten für die reinen Säuren steigen die Fehler wieder auf etwa 20% an. — *Analyse ternärer Gemische.* Liegt z. B. ein Gemisch der 2,5-, 2,6- und 2,8-Isomeren vor, so mißt man in 10 ml der Probe nach Zusatz von 20 ml 0,3 m $Al(NO_3)_3$-Lösung und Auffüllen auf 50 ml die den 2,5- und 2,8-Isomeren entsprechende Fluorescenz (die Fluorescenz des 2,6-Isomeren ist unterdrückt). Eine weitere 10 ml-Probe versetzt man mit 35 ml 0,3 m $Al(NO_3)_3$-Lösung, füllt auf 50 ml auf und mißt wieder. Dieser Wert entspricht dem 2,8-Isomeren, da die 2,5- und 2,6-Isomeren ausgelöscht sind. Im Original ist ein Nomogramm abgebildet, das die Gehalte der einzelnen Säuren aus den Meßergebnissen abzulesen gestattet. In 21 Gemischen haben die Verff. den Gehalt an 2,5-Säure mit einer Abweichung von $\pm$ 2,4% (relativ) bestimmt, bei einer Streuung der gesamten Ergebnisse von etwa 10%. [Die Messungen wurden mit dem Hilger-Fluorimeter (Spekker) ausgeführt. Zur Fluorescenzanregung diente Strahlung von der Wellenlänge 3650 Å (Filter H 556).] H. Freytag

[1] Chem. Listy **50**, 1432—1439 (1956) [Tschechisch]. Chemisch-technologische Hochschule Prag (ČSR).

Über die Trennung und den Nachweis von Pyridinmonocarbonsäuren auf Papierchromatogrammen (P.C.) berichten J. K. Chakrabarti und A. K. Guha[1]. Die Verff. finden, daß sich α-, β- und γ-Pyridincarbonsäuren mit Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:1) besser auftrennen lassen als mit Butanol, das mit 1,5 n Ammoniak gesättigt ist. Andere Lösungsmittelgemische, wie Propanol-konz. Ammoniak-Wasser (20:1:4) sowie Phenol (gesättigt mit Wasser) ergeben zwar höhere R_f-Werte, doch ist die Auftrennung ungenügend. Zum Nachweis der Pyridincarbonsäuren benutzen die Verff. die Reaktion der Kupferkomplexe der Pyridincarbonsäuren mit Benzidin, die zu einer Blaufärbung führt. Es können noch 10—15 μg Pyridincarbonsäure nachgewiesen werden. — *Arbeitsweise.* Das Gemisch der aufzutrennenden Pyridincarbonsäuren wird mit n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:1) aufsteigend auf Whatman-Papier Nr. 1 chromatographiert. Nach 4—6 Std Laufzeit bei 30° C trocknet man das P.C. im heißen Luftstrom und besprüht es dann mit einer 0,2%igen Lösung von Kupfersulfat (wasserfrei in Wasser-Äthanolgemisch (5:4)). Nach neuerlichem Trocknen bei 60° C besprüht man mit einer 0,1%igen Lösung von Benzidin in 50%igem Alkohol. Die Pyridincarbonsäuren erscheinen als blaue Flecken auf hellbraunem Hintergrund. G. Kainz

Über die elektrophoretische Trennung und den Nachweis von Allantoin (I), Allantoinsäure (II), Harnstoff (III) und Glyoxylsäure (IV) berichtet R. Zimmermann[2]. Auf die Mitte eines 30 cm langen und 4 cm breiten Streifens von Schl. & Sch. 2043b-Papier bringt man mit einer Mikropipette das zu trennende Gemisch, dann besprüht man den Streifen mit Borat-Phosphatpuffer von p_H 8, bringt ihn in einen Elektrophorese-Apparat nach Grassmann und Hannig und führt bei 220 V und 4 mA 4 cm innerhalb von 3 Std die Trennung durch. Der getrocknete Streifen wird der Länge nach auseinandergeschnitten. — *Nachweis-Reaktionen.* Beim Besprühen mit Ehrlichs Reagens (0,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 50 ml Äthanol + 5 ml konz. Salzsäure) erscheinen I, II und III gelb auf weißem Grunde. Die zweite Hälfte des Streifens, mit einer Lösung von 50 mg Phenylhydrazinhydrochlorid in 20 ml 0,5 n Salzsäure besprüht und 5 min bei 100° C getrocknet, zeigt nach weiterem Besprühen mit einer Lösung von 100 mg Kaliumcyanoferrat(III) in 20 ml Wasser II und IV als rote Streifen. Bei Behandlung mit einer Lösung von 0,8 g Anilin in 8 ml Wasser oder Äthanol bildet IV einen gelben Streifen. II und IV können mit Wasser eluiert und nach bekannten Verfahren colorimetrisch ermittelt werden. K. Söllner

---

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. F. A. Gunther und R. C. Blinn: *Analysis of Insecticides and Acaricides. A Treatise on Sampling, Isolation and Determination Including Residue Methods.* XI, 696 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York — Interscience Publishers Ltd., London 1955. Preis 14.— $.

Das Werk bildet den 6. Band der von B. L. Clarke und I. M. Kolthoff herausgegebenen Sammlung „Chemical Analysis". Das erste der drei Kapitel, in die das Werk gegliedert ist, gibt eine umfassende Übersicht über Grundlagen und Anwendbarkeit analytischer Methoden auf das genannte Arbeitsgebiet, wobei zahlreiche

[1] Nature (London) **178**, 538—539 (1956). Inst. Technol., Kharagpur (Indien).
[2] Naturwissenschaften **43**, 399 (1956). Forsch.-Inst. Kulturpflanz. Gatersleben.

Autoren zitiert und zum Teil deren Ergebnisse in übersichtlicher Form (graphisch und tabellarisch) aufgeführt werden. Neben der chemisch-physikalischen Methodik einschließlich Probenvorbereitung und Voruntersuchungen (u. a. Isotopen-Tracer-Methodik, UR- und UV-Spektren, Colorimetrie) finden hierbei auch biologische Verfahren (z. B. mit Insekten, Fischen usw.) gebührende Berücksichtigung. Selbst über die Führung des Analysenbuches und über Gesundheitsschutz bei Laboratoriumsarbeiten werden Angaben gemacht. — Das nur 10 Seiten umfassende zweite Kapitel, in welchem die Verff. in kürzester Form auf gewisse Probleme und Schwierigkeiten hinweisen, die vor Beginn einer Untersuchung beachtet werden müssen (z. B. Einflüsse von emulgierenden Substanzen und Netzmitteln, von Ionen und anderen Komponenten), leitet über zu dem eigentlichen analytischen Hauptteil des Werkes. Auf etwa 430 Seiten werden hier wohl alle Insekticide und Acaricide, deren analytische Eigenschaften z. Zt. bekannt sind, in alphabetischer Reihenfolge geordnet aufgeführt. Die allgemeine Art, wie die Darstellung für jede Substanz (soweit bekannt) durchgeführt wird, soll folgendes Schema wiedergegeben: a) Allgemeines: Name, Struktur, chemische Bezeichnung und Trivialnamen, chemisch-physikalische Daten (wie Molekulargewicht, Siedepunkt usw.). b) Analysenmethoden: Colorimetrische Methoden (allgemeine Beschreibung der Methodik, Reagentien, Spezialapparate, Arbeitsvorschrift, Berechnung, Störungen, Literatur) und in der gleichen Weise volumetrische, gravimetrische, chromatographische und andere Methoden. Spezialapparaturen sind abgebildet. — Detaillierte graphische Darstellungen der UR- und UV-Spektren im Anhang beschließen die Monographie. Der Aufbau des Werkes und die Vollständigkeit der Angaben machen das Buch für die Analyse der Insekticide und Acaricide unentbehrlich und sichern ihm den Eingang in zahlreiche Laboratorien. R. Ritter

R. Houwink: *Chemie und Technologie der Kunststoffe*. 3. Verbesserte und erweiterte Auflage. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig. — *Band I*, 1954. Chemische und physikalische Grundlagen sowie Prüfungsmethoden. XII, 813 Seiten mit 409 Abbildungen und 109 Tabellen. Preis geb. 56,— DM. — *Band II*, 1956. Herstellungsmethoden und Eigenschaften. XVI, 700 Seiten mit 180 Abbildungen. Preis geb. 51,— DM.

In einer analytischen Zeitschrift ist nicht der Raum, die wertvollen Erweiterungen und Umgestaltungen voll zu würdigen, die das vorliegende Werk seit dem Erscheinen der 2. Auflage im Jahre 1942 erfahren hat. Es mag hier genügen, daß gemeinsam mit den bewährten Mitarbeitern früherer Auflagen neu hinzugekommene bekannte Fachleute mit bestem Erfolg die schwierige Materie bearbeitet, neu geordnet und auf den neuesten Stand von Wissenschaft und Technik gebracht haben. Neben dem allgemeinen Anwachsen des Umfangs ist die Vergrößerung des Wirtschaftsteiles von 12 Seiten in der 2. auf 98 Seiten in der 3. Auflage besonders zu erwähnen.

Der Abschnitt über die Prüfungsmethoden im Band I ist der für den Analytiker interessanteste Teil. Dabei liegt es in der Natur der Sache, daß die Prüfung von makromolekularen Stoffen nicht bei dem rein Chemischen stehenbleiben darf. Der Leser findet Kapitel über allgemeine physikalische Prüfmethoden, wie mechanische und elektrische, sowie Kapitel über röntgenographische und infrarotspektroskopische Untersuchungen. Die Prüfung während der Fabrikation wird besonders den Betriebsmann interessieren. — Auch in dem eigentlich den Herstellungsmethoden gewidmeten Band II wird der Kunststoffanalytiker manche Anregung erhalten und sich besonders über die Tabellen mit den Eigenschaften der einzelnen Kunststoffe freuen. Die dritte Auflage der „Chemie und Technologie" wird zu den früheren Freunden des Werkes bestimmt neue erwerben. H. Kurtenacker

Die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Germanium in Lignit und Kohlen beschreibt H. NISHIDA[1]. Die pulverisierte Substanz wird auf dem Sandbad mit 10 ml Schwefelsäure und 2—3 ml Salpetersäure bis zum Auftreten weißer Nebel erhitzt, dann wird Salpetersäure zugetropft, wieder abgeraucht und das Verfahren so oft wiederholt, bis eine klare gelbe Lösung und ein weißer Rückstand vorliegen. Der Rückstand wird nach der Filtration verascht, mit Flußsäure und Schwefelsäure zersetzt und die Lösung mit dem vorher erhaltenen Filtrat vereinigt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird destilliert und im Destillat das Germanium colorimetrisch mit Phenylfluoron ermittelt. G. DENK

Im Rahmen von Untersuchungen an Steinkohlenteerfarben beschreibt CH. STEIN[2] die *Herstellung des reinen Dinatrium-Salzes (D&C Rot Nr. 6; Ca-Salz D&C Rot Nr. 7) der 4-(o-Sulfo-p-tolylazo-3-hydroxy-2-naphthoesäure* Mononatriumsalz, Litholrubin B, Schultz Nr. 194, d. Ref.), die durch Kupplung von diazotierter p-Toluidin-m-sulfosäure mit 2-Hydroxy-3-naphthoesäure erfolgt. Die reine Verbindung dient Verf. als Standard zur Überprüfung der Genauigkeit der Titantrichlorid-Titration[3] und der spektrophotometrischen Methoden zur quantitativen Bestimmung der beiden Farbstoffe. Die Untersuchungen bestätigen die Genauigkeit der angeführten Verfahren. Die Maximalextinktion liegt bei 520 und 492 mμ. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Die spektrophotometrischen Messungen wurden an 0,1 n HCl- und 0,1 n NaOH-Lösungen von D&C Rot Nr. 6 mit einem Alkoholgehalt von 50% vorgenommen. H. R. PETRI

Zur Bestimmung von Chrom und Vanadium in Aluminiumoxyd-Siliciumoxyd-Crack-Katalysatoren geben T. A. HIETT und P. KOBETZ[4] eine *amperometrische* Methode an. Durch Titration mit Eisen II-salzlösung wird die Summe von Chrom und Vanadium bestimmt. Vanadium wird nach Oxydation mit Kaliumpermanganat direkt titriert, wobei Chrom selektiv mit Natriumazid reduziert wird. Der Chromgehalt ergibt sich aus der Differenz der Summen- und der Vanadiumtitration. Weniger als 0,005% Cr und V im Katalysator lassen sich nach dieser Methode auf $\pm 6\%$, etwa 0,1% Cr und V in der Probe auf $\pm 1\%$ genau bestimmen. — *Ausführung.* 1—2 g der Katalysatorprobe werden zur Entfernung der Carbonate 30 min im Platintiegel auf 650° C erhitzt. Den Rückstand befeuchtet man mit Wasser, fügt 5 ml konz. Schwefelsäure und in kleinen Anteilen vorsichtig 15 ml 50%ige Flußsäure zu, dampft ein bis SO_3-Nebel auftreten, wiederholt diese Operation, versetzt mit 13 ml 72%iger Perchlorsäure, bringt die Probe in ein 150 ml Becherglas und erhitzt mit einigen Siedesteinchen bis zum Auftreten von Nebeln und der Entwicklung einer gelborangen Färbung. Man kühlt durch Eintauchen für 6 bis 8 sec in Eiswasser rasch ab, versetzt die Lösung mit 15 ml Wasser, kocht 3 min und titriert nach dem Abkühlen amperometrisch mit 0,1 n Eisen II-ammoniumsulfatlösung. — Man füllt anschließend die Lösung auf 75 ml auf, kocht und gibt tropfenweise 0,1 n Kaliumpermanganatlösung zu, bis die Rosafärbung 1 min bestehen bleibt. Den Überschuß des Oxydationsmittels entfernt man durch Zugabe 10%iger Natriumazidlösung bis zur Entfärbung. Von der Natriumazidlösung wird noch 1 ml im Überschuß zur immer noch siedenden Lösung gegeben. Nach 30 sec kühlt man in Eiswasser und titriert das Vanadium wie oben.

K. BRODERSEN

[1] Jap. Analyst **5**, 389—392 (1956) (Japanisch). (Nach engl. Zus.fass. refer.) Industrial Training Inst., Iwate Pref. (Japan).

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 973—975 (1956). Division of Cosmetics, Food and Drug Administration, Washington 25, D. C.

[3] Official Methods of Analysis, AOAC, 8th. Ed., 1955, 34.20 ff.

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1495—1497 (1956). Shell Oil Co., Houston, Texas (USA).

Die Bestimmung von Platin in den Katalysatoren der Petroleumindustrie durch Röntgenstrahlenfluorescenz beschreibt E. L. Gunn[1]. Die Katalysatorproben wurden unter Hinzunahme von 5% eines organischen Bindemittels (Sterotex, hydriertes Maisöl) zu Tabletten brikettiert und in ein Norelco-Röntgenstrahlen-Fluorescenzspektrometer mit Geiger-Zähler gebracht. Am geeignetsten für die Messung erwies sich die *Pt*-Linie L_{31} bei der Winkelstellung (2 Θ) 32,2° mit einer Intensität von 102400 Zählimpulsen. Der Hintergrund wurde bei der Stellung (2 Θ) 29,0° mit der Intensität von 12800 Zählimpulsen gemessen und von der Intensität der Linie subtrahiert. Jede der beiden Oberflächen von 2 Tabletten oder je 1 Oberfläche von 4 Tabletten wurden zu einer Messung benützt und ein Durchschnittswert der hierbei bestimmten Impulse je Sekunde wurde zur Auswertung herangezogen. Die Eichung ergab lineare Abhängigkeit des Platingehaltes von der Konzentration nach der Gleichung: Prozent Platin = 0,00164 (Impulse sec^{-1} − 60). — Eine Bestimmung dauert etwa 15 min, die Standardabweichung beträgt 0,005% Platin, die zu bestimmenden Mengen liegen bei etwa 0,6%. Der Vergleich der neuen Methode mit der spektrophotometrischen Bestimmung des Platins als Komplex des Chloroplatinats mit Zinn(II)-chlorid bei 490 oder 403 mμ ergibt, daß die größte Abweichung 0,012% Platin und die mittlere Abweichung 0,006% Platin beträgt. Es werden die Reproduzierbarkeit, der Zeiteinfluß, der Einfluß des Verhältnisses der Linienintensität zum Untergrund genau untersucht, ferner der Einfluß störender Beimengungen. Die genannten Einflüsse sind bis auf den letztgenannten zu vernachlässigen. Auch 1% Kohlenstoff stört nicht, dagegen erniedrigt 1% Eisenoxyd den gefundenen Platingehalt um 0,025% und erfordert einen empirischen Korrektionsfaktor. 10% Wasser in der Probe entsprechen einem Analysenfehler von nur 0,0055% Platin. Auch der Grad der Erhitzung nach dem Brikettieren ist unwesentlich. Verwendung von Helium- statt Luftfüllung im Spektrometer gibt keine wesentliche Verbesserung der Resultate. Die Methode ist anwendbar für die Bestimmung von Platingehalten zwischen 0,05 und 1% in Pt-Al-Katalysatoren.

J. Eisenbrand

Zum Nachweis von Paraffin in Wachsgemischen hatte W. Hessler[2] eine einfache Methode angegeben, welche auf dem Ausblühen des Paraffins in gesättigter Harnstofflösung beruht. Dieser Nachweis hatte aber bei manchen paraffinhaltigen Produkten, z. B. gebleichtem Riebeckschen Montanwachs und salpetersäuregebleichtem Montanwachs, bislang versagt. Inzwischen fand derselbe Verfasser[3], daß man auch in solchen Fällen die Anwesenheit von Paraffin einwandfrei erkennen kann, wenn man die Harnstofflösung bei höherer Temperatur, nämlich etwa 15—20° C unterhalb des Schmelzpunktes der Wachsmischung, einwirken läßt (wie vordem nur für Hartwachse, z. B. Carnauba, empfohlen). Damit die Harnstofflösung das Wachs gut benetzen kann, sind glatte Oberflächen mechanisch aufzurauhen.

F. Neumann

Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffzusammensetzung und des Molekulargewichtes von Erdölfraktionen mit Hilfe von Nomogrammen wird von J. Cornelissen und H. I. Waterman[4] beschrieben. Die Nomogramme sind auf Grund bekannter Werte der Viskosität, des Brechungsindexes und der Dichte aufgezeichnet und ermöglichen die Ablesung des C%-Gehaltes in aromatischen Ringen und Naphthenringen und des Molekulargewichtes. Die Methode wird an einem Beispiel

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1433—1436 (1956). Humble Oil & Refining Co., Baytown, Tex. (USA).

[2] Fette u. Seifen **58**, 1 (1956); vgl. diese Z. **153**, 371 (1956).

[3] Hessler, W.: Fette u. Seifen **58**, 602 (1956). Werner & Mertz A.-G., Mainz.

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 401—409 (1956). Techn. Univ. Delft (Holland).

beschrieben (vgl. auch Cornelissen, J., und H. I. Waterman, Brennstoffchemie, im Druck). Die Nomogramme ersetzen die Schnitte durch ein von den Verff. eingeführtes dreidimensionales Modell und werden besonders für die praktische Anwendung empfohlen. Hildegard Pluskal

Die papierchromatographische Trennung von Porphyrinverbindungen aus californischem Rohöl ist Gegenstand einer Untersuchung von H. N. Dunning und J. K. Carlton[1]. Demnach sind die im Erdöl vorkommenden Porphyrinverbindungen heterogener Natur und lassen sich durch Chromatographie an Cellulosepulver oder Papier in etwa 7 Gruppen auftrennen. Zur Charakterisierung dieser Gruppen wurden Absorptionsspektren aufgenommen. Zwei dieser Spektren sind dem Ätioporphyrintyp (Max. bei 532 mμ stärker als Max. bei 565 mμ) zuzuordnen, während die anderen 5 Gruppen das Spektrum des Phyllotyps (Max. bei 565 mμ stärker als Max. bei 532 mμ) zeigten. Eine genauere Identifizierung der einzelnen Fraktionen war nicht möglich. — *Experimentelles.* Die Porphyrinverbindungen werden zunächst nach der Methode von S. Groennings[2] aus dem Erdöl extrahiert. Die Auftrennung kann entweder durch Säulenchromatographie erfolgen, wobei mengenmäßig größere Fraktionen erhalten werden, die sich an Hand des Spektrums charakterisieren lassen. Die Trennung kann auch durch Papierchromatographie erfolgen, wobei die R_f-Werte eine Aussage ermöglichen. — *a) Chromatographie auf Cellulosepulver.* Das zur Verwendung gelangende Trennrohr besteht aus 3 zusammengeschmolzenen Röhren von verschiedenem Durchmesser (von oben nach unten: 4,1 × 44 cm, 2,5 × 44 cm, 1,1 × 25 cm). Das Rohr wird mit Cellulosepulver, das mit Petroläther gesättigt ist, gefüllt. Zur Trennung werden 28 ml Porphyrinlösung (in Chloroform), die je Milliliter 140 mg Porphyrin enthalten soll, aufgetragen und mit Petroläther, der 1% Lutidin enthält, entwickelt. Zur Trennung kann auch eine 3%ige Lösung von Chloroform in Petroläther verwendet werden. Das Wandern der einzelnen Zonen wird im UV-Licht verfolgt. Mittels eines automatischen Fraktionssammlers werden insgesamt 1800 ml Eluat in Anteilen von jeweils 9 ml aufgefangen. Von den erhaltenen Fraktionen werden Absorptionsspektren aufgenommen. *b) Papierchromatographie.* Zur Erzielung reproduzierbarer R_f-Werte ist die Sättigung des Papiers mit dem Lösungsmittelgemisch nötig. Der Verf. empfiehlt, den Papierstreifen, auf den die Probe aufgebracht ist, derart in die Chromatographiekammer einzuhängen, daß er vorläufig nicht in das Lösungsmittelgemisch eintaucht. Nun evakuiert man kurz, so daß Lösungsmittelgemisch beschleunigt verdampft. Nach 1—2 Std kann durch Eintauchen des Papierstreifens in das Lösungsmittelgemisch mit der Auftrennung begonnen werden. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Flecke betragen bei californischem Erdöl (bezogen auf Ätioporphyrin) 1,18, 0,99, 0,85, 0,74, 0,62, 0,53, 0,00. G. Kainz

Eine Schnellbestimmung des Chlorgehaltes von hydrochloriertem Gummi läßt sich, wie G. Schuur und A. Klootwijk[3] gefunden haben, durch Ermittlung der Dichte durchführen, da die Dichte von hydrochloriertem Latex (mit 24—33% Chlor) dem Chlorgehalt proportional ist. Hierzu bringt man die zu untersuchenden Latexteilchen in Form einer Suspension in eine Flüssigkeit mit abgestufter Dichte (Gradientlösung). Beim Zentrifugieren wandern diese Teilchen bis zur Zone gleicher Dichte. Aus der ermittelten Dichte kann auf Grund einer Eichkurve auf den Chlorgehalt rückgeschlossen werden. Unterschiede von 0,1% im Chlorgehalt können bereits erfaßt werden. — *Herstellung der Gradientlösung.* In einer unten geschlossenen

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1362—1366 (1956). Petroleum Experiment Station, Bureau of Mines, Bartlesville, Okla. (USA) und Univ. Fayetteville, Ark. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 938 (1953).
[3] Analyt. Chemistry **28**, 1455—1457 (1956). Rubber-Stichting, Delft (Holland).

Glasröhre von 190 mm Länge und 10 mm ⌀ werden vorsichtig je 4,5 ml folgender Lösungen übereinandergeschichtet: 22%ige Lösung von Natriumchlorid, die 1% Emulphor O (Kondensationsprodukt von Oleylalkohol und Äthylenoxyd; General Dyestuff Corp., New York) und etwas Bromphenolblau enthält (D 1,17); 16%ige Lösung von Natriumchlorid mit 1% Emulphor und einer Spur Salzsäure (D 1,12); 10%ige Lösung von Natriumchlorid mit 1% Emulphor und einer Spur Methylrot (D 1,07). Diese 3 Lösungen werden partiell durch langsames Auf- und Abbewegen einer Kupferspirale vermischt, so daß die obere und untere gefärbte Lösung gerade ineinander übergehen. *Bestimmung der Dichte von Latexhydrochlorid.* Einige Tropfen der zu bestimmenden Suspension werden in 1 ml Alkohol eingetropft, wobei eine partielle Ausflockung erfolgt. Ein Tropfen hiervon wird sodann mittels einer feinen Pipette knapp unter die Oberfläche der Gradientlösung eingebracht; die Eprouvette wird hierauf 2 min mit 3000 Umdrehungen je Minute zentrifugiert. Die Lage der Suspension nach dem Zentrifugieren ist ein Maß für die Dichte der suspendierten Teilchen. Zur Kontrolle bringt man in gleicher Weise einen Tropfen eines Testöles ein, dessen Dichte bekannt ist (Verff. verwenden Mischungen von Dibutylsebacat mit Areclor [chlorierter Kunststoff; Monsanto Chemical Co., St. Louis]). Zur Umrechnung Dichte Chlorgehalt wird eine Eichkurve verwendet (vgl. Original), die man durch Chlorbestimmung von Proben, deren Dichte wie oben ermittelt worden ist, herstellt. G. Kainz

Zum papierchromatographischen Nachweis von Vulkanisationsbeschleunigern und Antioxydantien in Gummi gibt J. W. H. Zijp[1] in einer ersten Mitteilung einen allgemeinen Trennungsgang, sowie das Verfahren zum *Nachweis von Guanidin- und Thioharnstoffderivaten* bekannt. Obwohl es teilweise bei der Vulkanisation, Lagerung und Analyse zu Zersetzungen der Substanzen kommt, läßt sich auf papierchromatographischem Wege meist der Nachweis mit den verbleibenden geringen Mengen unzersetzter Substanz führen. In einigen Fällen führt die Zersetzung zu definierten Spaltprodukten, die als solche nachgewiesen werden. Wasserunlösliche Substanzen werden durch definierte Umsetzung zu wasserlöslichen Derivaten (z. B. Diazotierung) einer papierchromatographischen Trennung zugänglich gemacht. — *Allgemeiner Trennungsgang.* 5 g fein zerkleinerter vulkanisierter Gummi werden 8 Std im Soxhlet mit Aceton heiß extrahiert. Der Extrakt kann elementaren Schwefel, Weichmacher, Paraffine, Stearinsäure, Aminosäuren und Spaltprodukte vegetabilen Ursprungs sowie Vulkanisationsbeschleuniger und Antioxydantien enthalten. Man dunstet das Lösungsmittel ab und isoliert aus dem Rückstand durch Salzsäureextraktion Guanidinderivate und Amine, durch ammoniakalische Extraktion heterocyclische Mercaptoverbindungen und durch einen alkoholischen Auszug Antioxydantien. Die einzelnen Extrakte werden getrennt nach später mitgeteilten Verfahren papierchromatographisch untersucht. — *Nachweis einiger Guanidinderivate.* Die als Vulkanisationsbeschleuniger dienenden Verbindungen *Orthotolylbiguanidin* (O.T.B.G.) (Handelsname *Vulkacit 1000*), *Diphenylguanidin* (D.P.G.), (*Vulkacit D*), *Diorthotolylguanidin* (D.O.T.G.), *Triphenylguanidin* (T.P.G.) werden aufsteigend auf gepuffertem Whatman Nr. 1-Papier (Pufferlösung: 61,45 ml 0,1 m Citronensäure- — 38,55 ml 0,2 m Dinatriumphosphatlösung; p_H 4) mit wassergesättigtem 1-Butanol als Steigflüssigkeit chromatographiert. Zur Anfärbung sprüht man mit einer 4%igen Natriumhypochloritlösung. Die Färbungen, Nachweisgrenzen am entwickelten Chromatogramm sowie die R_f-Werte sind wie folgt: O.T.B.G. gelb, 40 µg, R_f 0,35; D.P.G. rotbraun, 20 µg, R_f 0,64; D.O.T.G. rotbraun, 20 µg, R_f 0,73; T.P.G. gelbbraun, 20 µg, R_f 0,85. Zum Nachweis in Gummi erwärmt man den wie oben erhaltenen getrockneten Acetonextrakt von

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 1053—1059 (1956). Rubberinstituut T.N.O., Delft (Holland).

5 g Probe 15 min mit 10 ml 2 n Salzsäure am Wasserbad, filtriert nach dem Abkühlen, engt nahezu bis zur Trockene ein, neutralisiert mit konz. Ammoniak, dampft bis zur Trockne ein und löst in Aceton. Diese Lösung wird, wie beschrieben, papierchromatographisch untersucht. Der Nachweis gelingt auch in Füllstoff enthaltendem Gummi bei nur 0,1% Vulkanisationsbeschleuniger. Fichtenholzteer stört den Nachweis nicht. Der Nachweis von O.T.B.G. wird unmittelbar nach dem Besprühen geführt, da das betreffende Reaktionsprodukt mit Natriumhypochlorit beim Trocknen des Chromatogramms ausblaßt. Der ebenfalls als Vulkanisationsbeschleuniger verwendete Diphenylthioharnstoff (Vulkacit C.A.) sowie Diorthotolylthioharnstoff (A 22) wird durch Oxydation mit Bleioxyd in Diphenylguanidin bzw. Diorthotolylguanidin übergeführt und als solche, wie beschrieben, nachgewiesen. Zum Nachweis in Gummi versetzt man den nahezu getrockneten Soxhlet-Acetonextrakt mit 15 ml 4 n Ammoniak und überschüssigem Bleioxyd. Man dampft bis zur Trockne ein, nimmt mit 15 ml Aceton auf, filtriert und dampft das Filtrat erneut ein. Der salzsaure Auszug dieses Rückstandes wird papierchromatographisch untersucht.

In Fortführung der vorstehenden Arbeit beschreibt J. W. H. Zijp[1] die papierchromatographische Bestimmung von vier häufig verwendeten heterocyclischen Verbindungen, und zwar: (I) *2-Mercaptoimidazol* (Handelsbezeichnung N.A. 22), (II) *2-Mercaptothiazol* (2-MT), (III) *2-Mercaptobenzimidazol* (M.B.), und (IV) *2-Mercaptobenzthiazol* (Captax, Vulkacit, Merkapto). Die Verbindungen werden auf Whatman-Papier Nr. 1 sowohl mit wassergesättigtem n-Butanol als auch mit auf p_H 10 gepuffertem wassergesättigtem n-Butanol absteigend chromatographiert. Die Positionen werden nach Anfärbung mit 5%iger Wismutnitratlösung in 0,5%iger Salpetersäure oder im UV-Licht sichtbar. Die R_f-Werte betragen in ungepufferter Lösung: (I) 0,56; (II) 0,76; (III) 0,85; (IV) 0,91; in gepufferter Lösung bei p_H 10: (I) 0,54; (II) 0,78; (III) 0,86; (IV) 0,54. Auf dem Papierchromatogramm sind noch 20 µg (I), 10 µg (II), 2 µg (III) und 10 µg (IV) erfaßbar. *Zum Nachweis in Gummi* werden 5 g der fein zerkleinerten Probe mit Aceton 8 Std heiß extrahiert. Der Acetonextrakt wird abgedampft, der Rückstand mit 20 ml 4 n Ammoniak versetzt und 15 min am Wasserbad erhitzt. Zur abgekühlten Lösung gibt man 2 ml 5%ige Strontiumchloridlösung und filtriert. Das Filtrat wird eingedampft, mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, nochmals eingeengt und in Aceton gelöst. Diese Lösung wird zur papierchromatographischen Untersuchung verwendet. 2-Mercaptobenzthiazol läßt sich im eingedampften ammoniakalischen Extrakt nach Zugabe einiger Tropfen Wasser durch den charakteristischen Geruch mit noch größerer Empfindlichkeit als durch Chromatographie nachweisen. – *Salze und Derivate von (III) und (IV)*, die in der Kautschukindustrie Verwendung finden, werden bei dem beschriebenen Nachweis z. T. wieder zur freien Verbindung aufgespalten. So wird das *Zinksalz von (III) (M.T.B.Z.)* vollständig in (III) übergeführt. *Das Zinksalz von (IV) (O.X.A.F.)*, das *Kupfersalz von (IV) (Cuprax)* und *Di-2-Benzthiazyldisulfid (Altax, Vulkacit DM)* werden teilweise oder vollständig zu (IV). Ebenfalls gespalten werden die Amide von (IV): *N-Cyclohexyl-2-benzthiazylsulfenamid (Santocure, Vulkacit C.Z.)*, *N-Diäthylamid (Vulkacit B.Z.)*, sowie *S,S'-Di-2-benzthiazyl-N,N'-dimethylthiolharnstoff (El-sixty)* und *Benzthiazylthiobenzoat (Ureka C)*. Der Nachweis von Cyclohexylamin, Diäthylamin und Piperidin wird im salzsauren Acetonextrakt mit Hilfe der im folgenden beschriebenen Methode[2] geführt. 2-Mercaptobenzthiazol (IV) läßt sich in jedem Falle im ammoniakalischen Acetonextrakt nachweisen. *2,4-Dinitrophenylthiobenzthiazol* (in *Ureka* und *Ureka Blend B* enthalten) wird nie gespalten und ergibt keinen Nachweis von (IV).

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 1060—1064 (1956).

[2] Vgl. das folgende Referat.

J. W. H. Zijp[1] behandelt in einer weiteren Mitteilung den *Nachweis von Dithiocarbaminaten und Thiuramsulfiden*. — *Nachweis einiger Dithiocarbaminate*. Die als Ultrabeschleuniger verwendeten Dithiocarbaminate $R_1R_2N \cdot CS \cdot SM$ (M = Zn, Cd, Bi, Cu, Pb, Na, Se, Te oder ein sekundäres Amin; R_1 bzw. R_2 = Methyl, Äthyl, Butyl, Benzyl, Phenyl, Cyclohexyl) werden mit verdünnter Salzsäure zu sekundären Aminen zersetzt. Diese chromatographiert man absteigend auf Whatman-Papier Nr. 1 mit n-Butanol, gesättigt mit 0,5 n Salzsäure. Man setzt 2 Chromatogramme an und besprüht eines mit Lösung A, bestehend aus 50 ml Äthanol, 50 ml Schwefelkohlenstoff und 2 ml Triäthylamin. Nach Trocknen des Papiers wird mit 2%iger Kupfersulfatlösung gesprüht. Diäthylamin und Piperidin können auf Grund ihrer gleichen R_f-Werte nicht unterschieden werden. Zu ihrer Unterscheidung wird das zweite Chromatogramm mit Lösung B, bestehend aus 0,2% Ninhydrin in 96%igem Alkohol, 2% Eisessig und 0,5% Cadmiumacetat, besprüht. Man erhält rosa Flecke; der Piperidinfleck ist violett. Die R_f-Werte und Nachweisgrenzen am Chromatogramm betragen: Dimethylamin 0,12 (10 µg mit Reagens A 1 µg mit Reagens B), Diäthylamin 0,31 (10 µg A 10 µg B), Dibutylamin 0,70 (10 µg A 5 µg B), Piperidin 0,29 (20 µg A 2 µg B), Dibenzylamin 0,79 (10 µg B), Äthylcyclohexylamin 0,56 (= 50 µg B), Cyclohexylamin 0,51 (= 50 µg B). — *Zur Bestimmung in Gummi* werden 5 g fein zerkleinerte Probe 8 Std mit Aceton in der Soxhletapparatur heiß extrahiert. Der getrocknete Acetonextrakt wird mit 10 ml 2 n Salzsäure am Wasserbad erhitzt. Man filtriert die abgekühlte Lösung und wäscht mit 5 ml 2 n Salzsäure. Filtrat und Waschflüssigkeit werden bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand wird mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen. Diese Lösung wird zum papierchromatographischen Nachweis verwendet. — *Nachweis von Zinkmethylphenyldithiocarbaminat und Zinkäthylphenyldithiocarbaminat* (*Vulkacit P, Extra N*): Zinkmethylphenyldithiocarbaminat entsteht aus Dimethyldiphenylthiuramsulfid (Vulkacit J) während der Vulkanisation oder während der Acetonextraktion. Durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure lassen sich aus diesen Dithiocarbaminaten die entsprechenden Amine N-Äthylanilin bzw. N-Methylanilin in Freiheit setzen und papierchromatographisch wie folgt nachweisen: Man besprüht die am Startpunkt aufgetragenen Substanzen mit diazotierter Sulfanilsäure, die mit 1 Tropfen 2 n Ammoniak neutralisiert ist, trocknet und läßt mit n-Butanol, gesättigt mit 2 n Ammoniak, absteigend chromatographieren. N-Äthylanilin wandert etwas weiter. Da die Flecken von länglicher Form sind und sich etwas überlappen, setzt man zur Kontrolle ein Vergleichschromatogramm mit in Lösung erzeugten Farbstoffen an. — *Zum gleichzeitigen Nachweis von Thiuramsulfiden und Dithiocarbaminaten* wird in Anlehnung an die von C. L. Hilton und J. E. Newell[2] beschriebene Methode verfahren: 2 g der Probe werden mit Aceton 8 Std heiß in der Soxhletapparatur extrahiert. Der Extrakt wird mit Aceton auf 10 ml aufgefüllt und geteilt. Man setzt zu 5 ml einige Tropfen 2%ige Kupfersulfatlösung und erhält bei Anwesenheit von Dithiocarbaminat eine dunkle Braunfärbung. Aus den restlichen 5 ml wird nach Versetzen mit Phosphorsäure in geringem Überschuß Schwefelkohlenstoff durch Kochen entfernt. Man prüft einige Tropfen mit Kupfersulfat auf Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff, neutralisiert mit 20%iger Natronlauge, reduziert mit Natriumhydrogensulfit und dampft das Aceton ab. Den Rückstand teilt man in zwei gleiche Teile, setzt beiden konz. Ammoniak, Ammoniumcitrat und Chloroform zu. Einen Teil versetzt man mit einigen Tropfen 2%iger Kupfersulfatlösung. Bei Anwesenheit von Thiuramsulfid färbt sich diese Probe nach dem Schütteln dunkelbraun. Thiuram-mono-, di- oder -tetrasulfid lassen sich nicht unterscheiden.

K. Gassner

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 1083—1088 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 530 (1953).

Zur Bestimmung von Acrylsäurenitril schlagen A. P. TERENTJEV und S. I. OBTEMPERANSKAJA[1] ein volumetrisches Verfahren vor, das auf der Umsetzung mit Natriumsulfit beruht: $CH_2 = CH \cdot CN + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow CH_2 \cdot SO_3Na \cdot CH_2CN + NaOH$. Das frei gewordene Alkali wird mit Säure titriert. — *Ausführung.* 0,05—0,08 g Acrylnitril (in zugeschmolzener Ampulle) werden im 100 ml-Kölbchen mit 3—5 ml Dioxan (getrocknet und über Na destilliert) übergossen, die Ampulle wird zerdrückt (das Glasstäbchen mit Dioxan nachspülen!) und 25 ml 0,25 n Na_2SO_3-Lösung werden zugegossen. Nach 1—1½ stündigem Stehen wird mit 0,1 n Salzsäure im Beisein von 3 Tropfen Thymolphthaleinlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert. Eine Blindprobe ist auszuführen. 1 ml 0,1 n Salzsäure entspricht 0,005306 g Acrylnitril, der Bestimmungsfehler ist ± 0,2%. Man kann die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbad bei 50—60° C in 30 min zu Ende führen.

A. v. WILPERT

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit in Acrylatpulvern, das als Zusatz zu Formsand in der Gießerei dient, nach dem Karl Fischer-Verfahren, haben C. F. ROTH und J. MITCHELL jr.[2] eine Feldausrüstung zusammengestellt, die schnelles und einfaches Arbeiten ermöglicht. Im Bereich von 0—0,5% Feuchtigkeit liegt der relative Fehler innerhalb ± 10%. Die Ausrüstung ist übersichtlich in einem Holzkoffer (17,8 × 23,5 × 10,8 cm) untergebracht und enthält alle für die Untersuchung notwendigen Geräte und Reagentien (genaue Beschreibung und Abbildung im Original). — *Arbeitsweise.* 2 g der Probe werden in eine Schraubverschlußflasche eingebracht und unter Schütteln gelöst (5—30 min). Mit Hilfe einer trockenen Kanüle und der Injektionsspritze werden genau 5 ml Karl Fischer-Reagens aus einem Serumflaschchen entnommen. Anschließend durchsticht man 2 mal die Polyäthyleneinlage der Schraubenverschlußklappe unter Verwendung der Präpariernadel, führt die Kanüle durch eine der Öffnungen (die andere dient als Ventil) und gibt zu der Chloroformlösung der Probe so lange Karl Fischer-Reagens, bis der Titrationsendpunkt erreicht ist. Die Reagenslösung soll so eingestellt sein, daß 1 ml der Lösung 2 mg Wasser anzeigt (eine titerbeständige Maßlösung kann durch Verdünnen [1:2] von stabilisiertem Karl Fischer-Reagens mit Methylcellosolve[3] hergestellt werden).

K. MACHNER

Zur Bestimmung von Phenolgruppen in Ligninpräparaten benutzen J. P. BUTLER und T. P. CZEPIEL[4] die Titration mit Kaliummethylat in Dimethylformamidlösung nach J. S. FRITZ und R. T. KEEN[5]. Natives Lignin nach BRAUNS und technische Ligninpräparate (z. B. gefälltes Alkalilignin) lösen sich gewöhnlich gut in Dimethylformamid auf; während der Titration auftretende gelatinöse Flockungen stören nicht. In manchen Fällen ist Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel besser geeignet. — *Ausführung.* 15 ml Lösungsmittel versetzt man mit einigen Tropfen gesättigter Benzollösung von 4-(p-Nitrophenylazo)-resorcin (= Azoviolett) als Indicator und titriert zunächst den Eigensäuregehalt mit 0,05 n Kaliummethylatlösung (2 g Kaliummetall in Mischung von 20 ml absol. Methanol und 50 ml Benzol auflösen, weitere 55 ml Methanol hinzufügen und mit Benzol auf 1 l verdünnen),

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 638—639 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonossov-Univ., Moskau.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1502—1504 (1956). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA).

[3] PETERS, E. D., and J. L. JUNGNICKEL: Analyt. Chemistry **27**, 450 (1955); vgl. diese Z. **149**, 141 (1956).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1468—1472 (1956). The Inst. of Paper Chemistry, Appleton, Wis. (USA).

[5] Analyt. Chemistry **25**, 179 (1953); vgl. diese Z. **142**, 57 (1953).

gibt sodann die Lignineinwaage (entsprechend 1—3 Milliäquivalenten ersetzbarem Wasserstoff; bei 60° C im Vacuum getrocknet) hinzu und titriert weiter mit potentiometrischer Endpunktsanzeige (p_H-Messer mit Antimon-Kalomel-Elektrode). Während der Titration mischt man ständig mit einem Magnetrührer. Kohlendioxyd hält man möglichst fern. Anstatt die Säure des Lösungsmittels vorher zu titrieren, kann man sie nebenher in einem Blindversuch ermitteln und bei der Lignintitration berücksichtigen. — Die Ergebnisse stimmen gut mit den nach anderen Methoden gefundenen Phenol- und Enolgruppenwerten überein. F. Neumann

Den Gehalt an Sulfatverunreinigung in Nitrocellulose unter verschiedenen Herstellungs- und Auswaschbedingungen ermitteln S. Helf, T. C. Castorina, C. G. White und R. J. Graybush[1], indem sie der Schwefelsäure im Nitriersäuregemisch einen bestimmten Anteil an ^{35}S-haltiger Schwefelsäure beimischen und die Radioaktivität der Nitrocellulosepräparate messen. Hierzu stellt man entweder Filmscheibchen her, welche eine gewisse Mindestdicke besitzen müssen, und benutzt als Meßgerät einen fensterlosen Gasstromzähler (Mischung von Helium und 2-Methylpropan 96:4 Vol) mit Impulsverstärker und Zählwerk, oder man löst die Nitrocellulose in Tetrahydrofuran auf, 100 mg in 22 ml, fügt 6 ml absol. Alkohol, 36 ml Phosphorescenzlösung (0,4% 2,5-Diphenyloxazol in Toluol) und 1 ml Wasser (statt dessen bei Messung der Aktivität der Nitrierschwefelsäure 1 ml von dieser in angemessener Verdünnung) hinzu und benutzt als Meßgerät ein Scintillationsspektrometer. Aus den Meßergebnissen der Verfasser geht hervor, daß vor allem bei Sulfatgehalten unter 0,05% die radiochemischen Verfahren der rein chemischen Methode mit nasser Mineralisierung des Probenmaterials überlegen sind, zumal da sich die Empfindlichkeit durch Erhöhung des ^{35}S-Anteils fast beliebig steigern läßt. Das Arbeiten mit Nitrocelluloselösungen ist u. a. schon wegen ihrer an sich etwa 10 mal so hohen Empfindlichkeit der Filmmethode vorzuziehen. F. Neumann

Über die Bestimmung der Methyl-ε-caprolactame neben ε-Caprolactam mit Hilfe der Papierchromatographie berichtet J. Franc[2]. Es werden 2 Arbeitsweisen beschrieben. In einem Falle werden die Caprolactame unmittelbar chromatographiert, im anderen Falle überführt man die Caprolactame zunächst durch Hydrolyse in die zugehörige Aminocapronsäure und chromatographiert diese. — *1. Trennung der Caprolactame.* Auf die Startlinie werden 5%ige wäßrige Lösungen dieser Verbindungen in solcher Menge aufgetragen, daß der Tüpfel keinen größeren Durchmesser als 3 mm aufweist. Es wird mit Whatmanpapier Nr. 1 absteigend bei 24° C chromatographiert, Lösungsmittel ist ein Gemisch von Cyclohexan-Essigsäure-Propanol 9:2:0,5. Die Front wandert in 5 Std 20 cm. Vor dem Besprühen muß aus dem Papier die Essigsäure völlig entfernt sein, da sie das Sichtbarmachen stört. Zum Besprühen verwendet man das Reagens nach Dragendorff-Kraut, das wie folgt zubereitet wird: Man löst in 80 ml Wasser 1,7 g basisches Wismutnitrat und fügt 20 ml konz. Salzsäure zu. Dann löst man 16 g Kaliumjodid in 40 ml Wasser und vermischt beide Lösungen. Vor Gebrauch verdünnt man das Gemisch mit 3n Salzsäure im Verhältnis 1:1. Man besprüht sehr fein die Vorder-, fallweise auch die Rückseite des Chromatogramms. — *2. Trennung der Aminocapronsäuren.* 1,0 g Caprolactam hydrolysiert man 1 Std lang durch Kochen unter Rückfluß mit 25 ml 6n Salzsäure. 0,005 ml dieser Lösung trägt man auf die Startlinie des Whatmanpapiers Nr. 1 auf und entwickelt absteigend mit einem Gemisch Butanol-Essigsäure-Wasser (200:13:43) etwa 14 Std lang. Hierauf besprüht man mit dem Pauly-Reagens und beobachtet nach dem Trocknen an der Luft im filtrierten UV-Licht.

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1465—1468 (1956). Picatinny Arsenal, Dover, N. J. (USA).

[2] Chem. Listy **50**, 1246—1249 (1956) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR).

Die Caprolactame liefern intensiv dunkelbraune Tüpfel. Den Gehalt an Methylhomologen ermittelt man visuell durch Vergleich mit einem Papierchromatogramm, auf dem um 0,5% sich unterscheidende Tüpfel von 0—2% Methylcaprolactame enthaltenden Lösungen aufgetragen worden sind. — Herstellung des Reagenses: Man löst 4,5 g Sulfanilsäure in 12n Salzsäure in der Wärme und ergänzt mit Wasser auf 500 ml. 100 ml dieser Lösung versetzt man bei 0° C mit 100 ml einer Lösung von 4,5 g Natriumnitrit. Vor dem Aufsprühen fügt man festes Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion zu. Mit Sicherheit lassen sich so 0,5 µg Caprolactam erfassen. — Nach der 1. Methode gefundene R_f-Werte: *ε-Caprolactam* 0,37, *ε-Methyl-ε-caprolactam* 0,57, *β-* und *δ-Methyl-ε-caprolactam* 0,48 und *γ-Methyl-ε-caprolactam* 0,47. Auf den Papierchromatogrammen nach der 2. Methode beobachtet man stets jeweils 2 Tüpfel. Der eine stammt von der *ε-Aminocapronsäure*, der andere Tüpfel entspricht ihrem *Hydrochlorid*. Für die quantitative Ermittlung verwendet man stets die Tüpfel mit dem niederen R_f-Wert, weil sie größer und deutlicher sind. Die oben erwähnte Schätzung gestattet eine Genauigkeit von ± 0,25%. — R_f-Werte (1. und 2. Tüpfel): *ε-Caprolactam* 0,27; 0,61; *ε-Methyl-ε-caprolactam* 0,36; 0,67; *β- und δ-Methyl-ε-caprolactam* 0,37; 0,68 sowie *γ-Methyl-ε-caprolactam* 0,35; 0,67. Die Trennung des ε-Caprolactams von seinem Dimeren zeigt, daß dieses auch 2 Tüpfel aufweist. Der erste Tüpfel ist identisch mit dem Tüpfel von Methyl-ε-caprolactamen (R_f = 0,36), der zweite besitzt den niederen R_f-Wert von 0,52. H. Freytag

Zur Bestimmung von freiem Phenol und o-Kresol in Phenolharzen vom Novolak- und Resoltyp empfehlen S. Hudeček und D. Beranová[1] das bereits früher beschriebene Verfahren der Papierchromatographie zwischen Glasplatten[2]. Als Lösungsmittel dient das Gemisch von Cyclohexan-Chloroform-Äthanol (21 : 9 : 0,6). Die Entwicklung der Tüpfel erfolgt mit einer Lösung von diazotiertem p-Nitranilin. Die R_f-Werte schwanken beim Phenol zwischen 0,35 und 0,37, beim o-Kresol zwischen 0,69 und 0,71. Die quantitative Auswertung erfolgt auf Grund der linearen Beziehung zwischen dem Logarithmus der Konzentration der aufgetragenen Substanz und der Fläche der Tüpfel[3]. Die mittleren Abweichungen betragen beim Phenol ± 4,3%, beim o-Kresol ± 3,95%. Die Novolacke und Resole trägt man in Form ihrer 10%igen äthanolischen Lösungen mit einer Mikropipette auf und läßt Lösungen der beiden Phenole mitlaufen; die Konzentrationen der jeweils zwei Standardlösungen wählt man so, daß der Phenolgehalt der Harze sich zwischen ihnen befindet. In den ätherischen Auszügen der Wasserdampfdestillate der Harze (wie man sie bei dem Verfahren zur bromometrischen Bestimmung der freien Phenole nach J. Haslam, S. M. A. Whettem und G. Newlands[4] erhält) sind als Umwandlungsprodukte der Phenole p-Hydroxybenzylalkohol und Saligenin nachweisbar. Dies beweist die Unzuverlässigkeit der mit Wasserdampfdestillation verbundenen bromometrischen Methode. H. Freytag

Zur quantitativen Bestimmung von Phenolharzen wenden M. H. Swann und D. J. Weil[5] die folgende Abänderung der bereits zur Bestimmung von freien Phenolen bekannten Reaktion mit salpetriger Säure an. Eine gewogene Probe des Harzes, Firnisses usw. löst man in n-Butylacetat auf (für manche darin nicht löslichen hitzehärtbaren Harze benutzt man 1-Hexanol als Lösungsmittel), verdünnt einen

[1] Chem. Listy **50**, 1456—1458 (1956) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. synthet. Harze und Lacke, Pardubice (ČSR).

[2] Hudeček, S.: Chem. Listy **49**, 60 (1955); vgl. diese Z. **149**, 363 (1956).

[3] Vgl. R. L. Reid und M. Lederer: Biochemic. J. **50**, 60 (1951).

[4] Analyst **78**, 240 (1953); vgl. diese Z. **146**, 386 (1955).

[5] Analyt. Chemistry **28**, 1463—1465 (1956). Aberdeen Proving Ground, Md. (USA).

höchstens 6 mg Phenolharz enthaltenden Teil der Lösung mit weiterem Butylacetat auf 40 ml, fügt 10 ml etwa 18 vol%ige Schwefelsäure und 2 ml frisch bereitete 10%ige wäßrige Natriumnitritlösung hinzu, verschließt locker und stellt unter mehrfachem Schütteln 1 Std in ein 70° C warmes Wasserbad. Danach kühlt man auf Zimmertemperatur ab, gießt in einen Scheidetrichter mit Wasser, läßt die wäßrige Schicht ab und wäscht noch zweimal mit Wasser. Die organische Lösung filtriert man durch ein mit Butylacetat angefeuchtetes Filter, verdünnt mit demselben Lösungsmittel auf 50 ml und mißt die Lichtabsorption bei 425 mμ. Unter denselben Bedingungen fertigt man mit genauen Einwaagen von reinem Harz eine Eichkurve an. — Werden p-Phenylphenol-Formaldehydharze mit selbsttrocknenden Ölen, z. B. Leinöl, erhitzt, so verliert ihre Phenolkomponente die Reaktionsfähigkeit mit salpetriger Säure. — Pigmenthaltige Anstrichmittel klärt man zweckmäßigerweise vor der Analyse durch Hinzufügen von 5—10 g Calciumhydroxydpulver zu je 100 ml der mit dem gleichen Volumen Toluol verdünnten Probe. — *Qualitative Nachweise von p-Phenylphenol-Formaldehydharzen* (I). 1. Zu 1 ml Harzlösung gibt man 10 ml Methylisobutylketon und 10 Tropfen einer 2%igen Eisen(III)-chloridlösung in Pyridin. Fügt man weiter nach und nach bis zu 10 Tropfen alkoholische Kalilauge hinzu, ohne daß eine Grünfärbung auftritt, so ist kein I anwesend. 2. Getrocknete I-Filme entwickeln beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure eine intensive grüne Farbe. 3. Löst man Quecksilber im gleichen Gewicht konz. Salpetersäure, verdünnt 1:1 mit Wasser und kocht mit I oder besser mit den Pyrolysedämpfen von I auf, so tritt eine Purpurfärbung auf. F. Neumann

Analyse von Harnstoff-Formaldehydkondensaten. J. Seidl und M. Vašta[1] haben zwei Methoden zur *Methylolbestimmung* vergleichend untersucht, nämlich das Verfahren von J. I. de Jong[2], bei welchem die in alkalischem Medium abgespaltene Menge Formaldehyd auf Grund der Reaktion mit Cyanid maßanalytisch bestimmt wird, und das Verfahren von M. Vašta und V. Ulbrich[3], bei welchem die Methylolgruppen und die Methylenätherbrücken in saurem Medium in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure mit Phenol unter Abspaltung von Wasser reagieren, das nach der Methode von K. Fischer erfaßt wird. Als Modellsubstanzen für die Versuche dienten die rein hergestellten Verbindungen *Dimethylolharnstoff* (I), *Bisphenylcarbamidomethyläther* (II), *Methylenbisphenylharnstoff* (III) und der *Dimethyläther von Dimethylolharnstoff* (IV). Es zeigte sich, daß bei der Cyanid- und bei der Phenolmethode die Methylolgruppen (I) und die Dimethylenätherbrücken (II) quantitativ erfaßt werden. Auf Grund der Unterschiede in der Stöchiometrie können die Methylolgruppen und die Dimethylenätherbrücken nebeneinander bestimmt werden. Die Cyanidmethode liefert allerdings immer etwas zu niedrige Resultate. Zur Bestimmung der Methylenbrücken (III) und der ätherisierten Methylolgruppen (IV) sind die beiden Methoden ungeeignet. Nach der Phenolmethode reagieren III und IV gar nicht, nach der Cyanidmethode reagiert III ebenfalls gar nicht, IV nur sehr langsam und unvollständig. A. Kurtenacker

Über die differenzierte Titration von Tripeptiden und Diketopiperazinen in Polykondensationsprodukten des Glycinäthylesters berichten K. T. Porošin, T. D. Kozarenko und Ju. I. Churgin[4]. Die Analyse (spektrophotometrisch geprüft) erfolgt in der Weise, daß die Probe im 100fachen Volumen von 0,1 n Natronlauge

[1] Chem. Listy **50**, 2031—2034 (1956) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. synthet. Harze, Pardubice (ČSR).

[2] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **72**, 356 (1953); vgl. diese Z. **142**, 309 (1954).

[3] Chem. Listy **49**, 1311 (1955); vgl. diese Z. **153**, 75 (1956).

[4] Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Chim. **1956**, 626—628 [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Zelinskij-Inst. f. anorgan. Chem.

gelöst wird; anschließend werden die Tripeptide durch Titration mit Kupferlösung bis zum Auftreten der kennzeichnenden violetten Färbung bestimmt. Die Diketopiperazine werden bei Zimmertemperatur nicht mittitriert; man hydrolysiert sie anschließend durch 2—4stündiges Erwärmen auf 40° C und ermittelt den Gehalt an Anhydriden aus der Bestimmung der Menge des zusätzlich nach der Hydrolyse gebundenen Kupfers. Parallel wird eine Probe der alkalischen Polykondensationslösung bei 40° C hydrolysiert und die Menge der Diketopiperazine durch Messung der gestiegenen Menge an Aminstickstoff nach VAN SLYKE bestimmt. Wiederholungsbestimmungen (Ermittlung des Übergangspunktes und des summarischen Verbrauchs an Cu bei der Hydrolyse) ergaben eine gute Reproduzierbarkeit (± 5 %).

A. v. WILPERT

Bestimmung von Nitrofurazon (5-Nitro-2-furaldehydsemicarbazon). *Zur Bestimmung in Viehfutter* ziehen H. J. M. VAN ZIJL und N. GOOSSENS[1] die Substanz mit Aceton aus und messen die Absorption bei 368 mμ nach Oxydation störender Stoffe mit $KMnO_4$. — *Ausführung.* 5,000 g Viehfutter werden in einem 200 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben mit 50 ml Aceton 15 min lang geschüttelt. Man filtriert und pipettiert 25 ml des Filtrats in einen 50 ml-Meßkolben. Man gibt 10 ml Acetatpuffer von pH 4.7 und 2 ml 0.5%ige $KMnO_4$-Lösung hinzu, schüttelt 1 min, versetzt mit 1 ml 2%igem Wasserstoffperoxyd, schüttelt nochmals 1 min lang und läßt dann 5 min im Dunkeln stehen. Nach Auffüllen mit Aceton-Pufferlösung [100 ml Pufferlösung von pH 4.7 (25 g Natriumacetat + 18.5 ml 50%ige Essigsäure + Wasser auf 500 ml) werden mit Aceton zu 500 ml aufgefüllt] auf 50 ml und Umschütteln wird filtriert. Die für die Messung günstige Konzentration liegt bei 100—400 μg Nitrofurazon in 50 ml. Man mißt die Extinktion in einer 1 cm-Küvette gegen eine Blindlösung bei 368 mμ. — Ein einfacher *qualitativer Nachweis*, der noch bei 0,001% anspricht, geht von einem Acetonextrakt aus 5 g Viehfutter und 25 ml Aceton aus. Bei Zufügen von einigen Tropfen 10%iger Natronlauge zum Filtrat tritt Rotfärbung bei Anwesenheit von Nitrofurazon auf.

L. ACKER

S. S. THOMPSON[2] empfiehlt *zur colorimetrischen Bestimmung von Nitrofurazon in Geflügelfutter* ein Verfahren, das auf der Entwicklung einer Rosafärbung bei Zugabe einer frisch bereiteten, 10%igen Lösung von Natriumhydroxyd in 50%igem Äthanol beruht. Die Intensität der Färbung wird photometrisch bestimmt. Die Methode ist nicht spezifisch für Nitrofurazon. Auch andere Furanabkömmlinge geben die Farbreaktion und können so bestimmt werden. Eine Arbeitsvorschrift für Futter mit einem Nitrofurazon-Gehalt um 0.005% kann der Originalarbeit entnommen werden.

H. R. PETRI

Zur Bestimmung von Spuren von Nicarbazin im Kückenfutter benutzte C. C. PORTER[3] die gelbe Färbung, welche die 4,4'-Dinitrocarbanilid DNC-komponente des Nicarbazins in einer alkoholischen Natriumhydroxydlösung auslöst. Verunreinigungen werden in einer Folge von Extraktionen und Ausschüttelungen entfernt, wodurch die Bestimmung sehr geringer Mengen möglich wird. — *Ausführung.* 10 g Futtermittel werden 3 mal mit je 25 ml Äthylacetat 5 min geschüttelt, anschließend zentrifugiert. Der Extrakt wird filtriert und im Wasserbad bei 50 bis 80° C eingedampft. Der dunkelgrüne Rückstand wird mit genau 6 ml Formamid versetzt und 2 mal mit je 3 ml Benzol ausgeschüttelt. Die Benzolextrakte werden entfernt. 5 ml der Formamidlösung werden mit 7,5 ml Wasser versetzt und mit genau

[1] Chem. Weekbl. **52**. 624—625 (1956) [Holländisch]. Rykslandbouwproefstation, Maastricht (Holland).

[2] Analyst **81**. 443—444 (1956). J. Bibby & Sons Ltd., Liverpool (England).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**. 860—865 (1956). Merck Inst. f. therapeut. Res., Rahway, N.J. (USA).

20 ml Äthylacetat-Chloroformgemisch (2 + 1) 1 min geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren wird die Formamid-Wasserschicht entfernt. Die Äthylacetat-$CHCl_3$-Schicht wird nun 2 mal mit 10 ml und einmal mit 5 ml 0,5 n Natronlauge ausgeschüttelt. Ein aliquoter Teil der so gereinigten Äthylacetat-$CHCl_3$-Lösung, enthaltend 3—30 μg Nicarbazin (1—15 ml), wird eingedampft und der Rückstand mit 3 ml alkoholischer Natronlauge (0,5 ml 50%ige Natronlauge + 100 ml Äthanol) aufgenommen. Die Extinktion der alkalischen Lösung wird nun bei 426 mμ bestimmt. Nach Zufügung von 0,05 ml Eisessig mißt man nochmals und berechnet die Differenz beider Extinktionen. An einer Standardkurve dieser Extinktionsdifferenzen werden die Gehalte an Nicarbazin abgelesen. Die Methode zeigt qualitativ weniger als 0,0001% im Futtermittel an und ist brauchbar für eine quantitative Bestimmung oberhalb von 0,003%. Die in Futtermitteln gewöhnlich vorhandenen Makrobestandteile stören nicht. Von Mikrozusätzen einschließlich anderen Nitroverbindungen stört nur Furazolidon. W. Grütz

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Acetyl-(p-nitrophenyl)-sulfanilamid (APNPS) in Futtermitteln wird von J. W. Cavett[1] angegeben. Nach Extraktion mit heißem Methanol und Beseitigung von Fremdstoffen mit Zinksulfatlösung wird das APNPS durch Erhitzen mit Salzsäure entacetyliert und nach dem Verfahren von Bratton-Marshall[2] elektrophotometrisch bestimmt. 3-Nitro-4-hydroxyphenylarsonsäure, 4-Nitrophenylarsonsäure, Nicarbazin und Nitrogruppen enthaltende Arzneimittel stören nicht, dagegen verursachen Arsanilsäure oder Sulfonamide zu hohe Resultate. — *Ausführung.* Man erhitzt 5 g Futter im 100 ml-Meßkolben mit 80 ml Methanol unter häufigem Schütteln 20 min auf 60 °C, füllt nach dem Abkühlen mit Methanol zur Marke auf und filtriert. Eine Abnahme von 25 ml versetzt man im 50 ml-Meßkolben mit 10 ml Wasser, 5 ml 1%iger $ZnSO_4$-Lösung und 3 Tropfen n Natronlauge, stellt zur Ausflockung für 2 min in ein kochendes Wasserbad, füllt nach dem Abkühlen mit Wasser zur Marke auf und filtriert. 10 ml des Filtrates werden in einem weiteren 50 ml-Kolben mit 8 ml Wasser und 0,5 ml konz. Salzsäure 1 Std im kochenden Wasserbad erhitzt, um das Methanol zu vertreiben und APNPS zu deacetylieren. Nach dem Abkühlen füllt man mit Wasser zur Marke auf, beseitigt eine etwaige Trübung durch Zentrifugieren und versetzt 5 ml der klaren Lösung mit 0,5 ml 0,1%iger $NaNO_2$-Lösung, nach 3 min mit 0,5 ml 0,5%iger Ammoniumsulfamatlösung und nach weiteren 2 min mit 0,5 ml 0,1%iger Lösung von N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochlorid (Kupplungsreagens). Nach 10 min mißt man bei 540 mμ gegen eine Blindlösung, die erhalten wird, indem man 5 ml der klaren Lösung mit 1 ml Wasser und 0,5 ml Kupplungsreagens versetzt. Die Eichkurve, die unter den gleichen Umständen mit APNPS-Standardlösung (10 μg/ml) hergestellt wird, ist im Bereich von 2—10 μg APNPS eine Gerade. H. R. Petri

Zur Bestimmung von 4-Nitrophenylarsonsäure (4-Nitro) in Futtermitteln empfiehlt J. W. Cavett[3] eine colorimetrische Schnellbestimmungsmethode, die auf der Reduktion der Nitrogruppe mit Natriumdithionit und Farbentwicklung durch Diazotierung und Kupplung beruht. Die nach diesem Verfahren für zwanzig gewöhnliche Futtermittel mit einem Zusatz von 0,025% 4-Nitro erhaltenen Analysenwerte lagen zwischen 0,0233% und 0,0276% bei einem Mittelwert von 0,02525%. 3-Nitro-4-hydroxyphenylarsonsäure stört nicht, dagegen rufen viele andere Arzneimittel mit Amino- oder reduzierbarer Nitrogruppe Störungen hervor. Die Stör-

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 964—967 (1956). Dr. Salsbury's Labs. Charles City, Iowa (USA).

[2] Bratton, C. A., and E. K. Marshall jr.: J. biol. Chemistry **128**, 537 (1939).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 967—969 (1956).

stoffe können in den meisten Fällen durch chromatographische Adsorption an Al_2O_3 von 4-Nitro getrennt werden. 4-Nitro wird hartnäckig zurückgehalten, die meisten Sulfonamide und andere störende Substanzen laufen aber durch die Säule. Die Methode eignet sich für Routineanalysen in Futtermühlen. — *Ausführung.* Man erhitzt 6,0 g Futter im 100 ml-Meßkolben mit 80 ml Methanol 20 min unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbade, füllt nach dem Erkalten mit Methanol zur Marke auf, läßt 2 Std absitzen und verdampft dann 25 ml der klaren Flüssigkeit in einem zweiten 100 ml-Meßkolben auf dem Wasserbade zur Trockne. Nach Zugabe von 50 ml einer 1%igen Lösung von $Na_2S_2O_4$ in 4%iger Natronlauge erhitzt man weitere 30 min im kochenden Wasserbade, fügt zur heißen Lösung 1 ml konz. Salzsäure mehr zu als zum Erreichen einer bleibenden Trübung notwendig ist, leitet 20 min lang Luft oder Stickstoff mit der Geschwindigkeit von 1 l/min durch die Lösung, verdünnt mit Wasser zur Marke und filtriert. Vom Filtrat füllt man je 4 ml in 2 Küvetten, versetzt in der ersten Küvette mit 1 ml 0,5%iger $NaNO_2$-Lösung, 5 min später mit 1 ml 2,5%iger Ammoniumsulfamatlösung und nach weiteren 2 min mit 2 ml Kupplungsreagens (0,1%ige wäßrige Lösung von N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochlorid). In die 2. Küvette, die als Blindwert dient, kommen 2 ml Wasser statt Kupplungsreagens, sonst aber die gleichen Reagentien wie oben. Man mißt die zu untersuchende Lösung bei 540 mμ gegen die Blindlösung. Die Eichkurve wird im Bereich von 0,1—0,5 mg mit einer 4-Nitrostandardlösung (0,1 ml/ml) unter den gleichen Bedingungen gewonnen. — Für die Chromatographie extrahiert man 6,0 g Futter mit 100 ml Dimethylformamid (DMF), bringt 25 ml des Extraktes auf eine mit DMF gewaschene Säule von 6 g Aluminiumoxyd, wäscht mit DMF oder Äthanol nach, eluiert 4-Nitro dann mit 1 n Natronlauge in einen 100 ml-Meßkolben und verfährt zur Bestimmung wie beschrieben. H. R. Petri

Prüfung auf Dinitrodiphenylsulfonyläthylendiamin in Futtermitteln. J. W. Cavett[1] beschreibt eine kombinierte colorimetrische Bestimmungsmethode für Dinitrodiphenylsulfonyläthylendiamin (Dinsed) in Gegenwart von Acetyl-(p-nitrophenyl)-sulfanilamid (APNPS), die in Polystat enthalten sind. Die Extraktion der beiden Stoffe erfolgt wie oben mit heißem Methanol. Durch Zusatz von $Na_2S_2O_4$ zur Lösung wird APNPS entacetyliert und gleichzeitig die Nitrogruppe von Dinsed reduziert. Dann wird nach Bratton-Marshall die Farbe entwickelt und deren Intensität elektrophotometrisch bei 540 mμ gemessen. Auf diese Weise wird sowohl APNPS als auch Dinsed quantitativ erfaßt. Nun wird der APNPS-Gehalt, der gewöhnlich 0,03% beträgt, wie bereits angegeben gesondert bestimmt, wobei Dinsed keine Störung verursacht. Nach Subtraktion des auf APNPS entfallenden Extinktionswertes von der Gesamtextinktion kann der Dinsed-Gehalt einer Eichkurve entnommen werden. Die Methode ist nicht spezifisch, jedoch für Routineanalysen gut geeignet. Arsanilsäure und Sulfonamide stören die APNPS-Bestimmung, die Dinsed-Bestimmung wird aber durch letztere und Bestandteile mit reduzierbaren Nitrogruppen wie 4-Nitrophenylarsonsäure, 3-Nitro-4-hydroxyphenylarsonsäure nicht gestört. Manche Störungen können durch Chromatographie an Al_2O_3 vermieden werden. H. R. Petri

Zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl, Äthylalkohol und Wasser in Kölnischwasser und Parfümen haben A. Ady und L. Hunyady[2] die folgende Untersuchungsmethodik ausgearbeitet. — *Ätherisches Öl.* Man verdünnt 0,3—0,7 g der Substanz in einem 200 ml-Scheidetrichter mit 50 ml Wasser, extrahiert 3mal mit je 15 ml Äther und trocknet den Extrakt mit 1—2 g Natriumsulfat. Inzwischen

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 969—972 (1956).

[2] Fette u. Seifen **58**, 768—769 (1956). Kontr.-Lab. Pflanzenöl-Ind., Budapest.

wägt man etwa 6 g Dibutylphthalat (zur Bindung der ätherischen Öle) in einen 150 ml-Weithalskolben ein, bestimmt das Gesamtgewicht, gibt 8 ml Äther hinzu und vermerkt die Niveauhöhe beider Flüssigkeiten an der Kolbenaußenwand. Dann filtriert man den Ätherextrakt durch ein mit Natriumsulfat belegtes Filter in den Weithalskolben auf das Phthalat-Äther-Gemisch unter portionenweisem Nachwaschen mit 40 ml Äther. Im Alkoholbad (50° C) entfernt man den Äther bis zur Marke. Hierauf erwärmt man den Kolben mit einer Infrarotlampe auf 34° C bis zum Verschwinden des Äthergeruchs. Man wägt und verfolgt die weiteren Gewichtsabnahmen, indem nach je 5 min langer Bestrahlung periodische Wägungen vornimmt. Die Wägungsergebnisse trägt man gegen die Zeit im Diagramm auf und erhält 2 Gerade, deren Schnittpunkt das Kolbengewicht darstellt, bei dem die letzte Ätherspur aus dem Gemisch verschwunden ist. Machmal erhält man Kurven mit 2 Schnittpunkten, wenn das Butylphthalat-Öl-Gemisch den Äther stärker als gewöhnlich zurückhält. Für die Berechnung ist stets der zweite scharfe Knick zu verwenden. Die Bestimmung erfordert 6 Std; die Fehlergrenze beträgt $\pm$ 0,8%. Die Methode ist auch auf Kölnischwasser mit bis zu 14 Bestandteilen anwendbar. — *Äthylalkohol.* Man füllt 5—6 g Probe in einem 500 ml-Meßkolben mit 2n Schwefelsäure zur Marke auf, gießt nach 30 min Stehen die Öltropfen ab, die sich an der Oberfläche der getrübten Lösung angesammelt haben, und versetzt den Kolbeninhalt mit 0,6 g Talkum. Man schüttelt kräftig und filtriert, bis die Lösung klar geworden ist. In einen 500 ml-Meßkolben pipettiert man 50 ml 2n Dichromatlösung und 50 ml 1:1 verdünnte Schwefelsäure, kühlt auf 20—25° C ab und setzt genau 50 ml des Filtrats zu. Das Gemisch läßt man 2 Std bei 20—25° C im Dunkeln stehen. Danach füllt man mit Wasser bis zur Marke auf. In gleicher Weise bereitet man einen Blindversuch vor. Zu 50 ml beider Lösungen gibt man je 2 g Kaliumjodid, läßt 20 min im Dunkeln stehen und titriert den Dichromatüberschuß mit 0,1 n Thiosulfatlösung. — 1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung entspricht 0,00115 g Äthanol. Dauer der Bestimmung ist 4—5 Std, die Fehlergrenze beträgt $\pm$ 0,3% (rel.). — *Wasser.* Man bringt in einen Kjeldahl-Kolben mit Schliff 6 g Magnesiumnitrid (dessen Herstellung beschrieben wird) und verschließt mit dem Schliffaufsatz der einerseits über einen Tropfenfänger mit einem in einen als Vorlage dienenden Erlenmeyer-Kolben reichenden Kühler, andererseits mit einem Vorratsbehälter (mit Schliff verschließbaren Tropftrichter) versehen ist. In diesen spült man mit 50 ml wasserfreiem Alkohol die Einwaage entsprechend 0,3—0,35 g Wasser. Den Stutzen des Kühlers taucht man im Erlenmeyer-Kolben in vorgelegte 22 ml 0,5 n Schwefelsäure und läßt nun die alkoholische Lösung in den Reaktionskolben so zutropfen, daß das Ammoniak in gleichmäßigen Blasen die Säure durchströmt. Nach Entleerung des Tropftrichters und Beendung der heftigen Reaktion erhitzt man den Kolben sorgsam, bis zwei Drittel des Gemisches abdestilliert sind. Mit 50 ml des gleichen Alkohols führt man einen Blindversuch durch. 1 ml 0,5 n Schwefelsäure entspricht 0,0085 g Wasser. Die Bestimmung dauert 3—$3^1/_2$ Std, die Fehlergrenze beträgt $\pm$ 0,3% (rel.). H. Freytag

Zur Bestimmung von Dithioglykolsäure in Thioglykolsäurepräparaten titriert M. Pesez[1] zunächst Thioglykolsäure (I) und nach Reduktion von Dithioglykolsäure (II) zu (I) die Summe I + II jodometrisch. Aus der Differenz beider Titrationen wird der Gehalt an II errechnet. Die Reduktion wird entweder mit Zinkstaub-Quecksilber in salzsaurer Lösung oder im Jones-Reduktor mit Zinkamalgam durchgeführt. Nach beiden Methoden erhält man gut übereinstimmende Ergebnisse. Analysen von Präparaten verschiedener Herkunft ergaben Gehalte von 1,0 bis

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **49**, 403—407 (1956). Départment Analytique Roussel-Uclaf, Romainville (Frankreich).

1,75% Dithioglykolsäure. Bei Versuchen des Verf., in inerter Atmosphäre aus reinster I das Ammoniumsalz von I (II < 0,2 %) in 50%iger Lösung darzustellen, ergab sich eine Zunahme von II auf 4,5 bzw. 1,8%. Es wird daher vorgeschlagen, den in französischen Verordnungen festgelegten Höchstgehalt an II in Thioglykolsäurepräparaten von 0,04 g/8 g I auf 0,16 g/8 g I zu erhöhen. — *Analyse.* Man verwendet stets ausgekochtes Wasser von Zimmertemperatur. Nach Methode A wägt man etwa 2 g 50%ige (auf I bezogen) Ammoniumthioglykolatlösung in einen 100 ml-Meßkolben und füllt auf. 25 ml dieser Lösung werden nach Zugabe einer Mischung von 50 ml Wasser und 2,5 ml konz. Salzsäure mit 0,1 n Jodlösung bis zur schwachen Gelbfärbung titriert. Weitere 50 ml der Stammlösung versetzt man in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml 0,5%iger Quecksilber(II)-chloridlösung, 5 ml konz. Salzsäure und 0,5 g Zinkstaub. Man schüttelt einige Minuten, erwärmt 30 min auf 30°C, kühlt auf 15°C ab, füllt auf 100 ml auf, schüttelt und filtriert. 50 ml Filtrat werden mit 0,1 n Jodlösung bis zur schwachen Gelbfärbung titriert. Nach Methode B titriert man zunächst etwa 0,5 g Probe, gelöst in 20 ml Wasser, mit 0,1 n Jodlösung. Darauf setzt man 25 ml Eisessig sowie 30 ml Wasser zu und schickt diese Lösung durch einen mit einer 15 cm hohen Zinkamalgamschicht gefüllten Jones-Reduktor (2,2 · 27 cm; Abb. und Vorschrift im Original). Vor jeder Bestimmung wird der Reduktor mit 20 ml Eisessig regeneriert. Man läßt die gesamte Lösung in ungefähr 2 Std den Reduktor passieren, wäscht den Kolben mit 15 ml 3 n Essigsäure nach und gibt diese Waschlösung im Anschluß an die Probe (ungefähr nach 15 min) in die Reduktorsäule. Schließlich wäscht man, ohne die Tropfgeschwindigkeit zu vergrößern, Kolben und Reduktor zweimal mit je 50 ml Wasser nach. Die vereinigten Lösungen titriert man, wie beschrieben, mit 0,1 n Jodlösung und errechnet den Gehalt an Dithioglykolsäure aus der Differenz der Titrationen vor und nach der Reduktion. K. Gassner

Über die flammenphotometrische Bestimmung des Magnesiums in Bodenauszügen und Pflanzenaschen berichten K. Scharrer und K. Mengel[1] in einer vorläufigen Mitteilung. Bei $\lambda = 3700$ Å, Verstärkerstufe IV und 0,1 mm Spaltbreite kann im Spektralphotometer der Firma Zeiß mit der Knallgasflamme eine Konzentration von 0—150 ppm gemessen werden, ohne daß störende Ionen in nach Schachtschabel hergestellten Bodenauszügen berücksichtigt zu werden brauchen. In Pflanzenaschen werden störende Phosphat- und Sulfationen durch Kationenaustauscher (Lewatit) entfernt, Kalium wird durch Fällen in alkoholischer Lösung als Perchlorat abgetrennt. Beleganalysen ergeben im Durchschnitt eine Abweichung von 3,4% von den gravimetrischen Bestimmungen. Die Streuung der Parallelbestimmungen beträgt ± 0,8%. W. Grütz

Die Trennung und Bestimmung von organischen Säuren in Tabak ist von M. K. Mikhailov[2] eingehend untersucht worden, um einen Zusammenhang zwischen dem Gehalt des Tabaks an einzelnen Säuren und der Qualität des Tabaks auffinden zu können. Hierzu trennt der Verf. die aus Tabakblättern bulgarischer Herkunft extrahierten Säuren mittels Papierchromatographie (P. C.) auf und identifiziert sie durch R_f-Wert und parallellaufende Testsäuren nach der Arbeitsweise von C. E. Dent[3]. Zur quantitativen Bestimmung wird der Extrakt in mehreren parallelen Ansätzen chromatographiert und der Säuregehalt der einzelnen Flecken nach Elution titriert. Es zeigt sich, daß die Qualität des Tabaks dem Gehalt an Citronensäure umgekehrt proportional ist. Die durchschnittliche

[1] Landwirtsch. Forsch. **9**, 204 (1956). Justus-Liebig-Hochsch. Gießen.

[2] Dokl. bolgarskoj. Akad. Nauk (Ber. bulg. Akad. Wiss.) **8**, 45—48 (1955). Stalin-Univ. (Bulgarien).

[3] Biochemic. J. **43**, 169 (1948).

Abweichung von 4 Titrationen beträgt 5—6%. — *Herstellung des Extraktes.* In einem 25 ml-Meßkolben werden 2,5 g feinzerkleinerte gemahlene Tabakblätter mit 2 ml 20%iger Schwefelsäure und 20 ml Wasser versetzt und 1 Std gerührt. Nach Auffüllen auf 25 ml filtriert man durch ein trockenes Filter. — *Qualitativer Nachweis.* 0,005 ml obigen Extraktes werden auf einen Filterpapierstreifen aufgebracht, getrocknet und mit Phenol-Wassergemisch (3:1), das 4% einer 25%igen wäßrigen Ameisensäure enthält, entwickelt. Parallel dazu läßt man eine Vergleichsprobe (15—20 μg eines Testgemisches aus Oxal-, Citronen- und Äpfelsäure) laufen. Die Laufzeit beträgt 6—7 Std. Nach Trocknen des P. C. bei 110° C (10 min) besprüht man mit einer 0,04%igen, leicht alkalischen alkoholischen Lösung von Bromkresolgrün. Nach nochmaligem Trocknen bei 60—70° C erscheinen anwesende organische Säuren als gelbe Flecken auf blauem Hintergrund. — *Quantitative Bestimmung.* Mehrere Tropfen des Extraktes zu je 0,005 ml werden nebeneinander auf Filterpapier aufgebracht und wie oben entwickelt. Die aufgetrennten Säureflecken werden im UV-Licht angezeichnet, ausgeschnitten und die Papiere mit gleichem R_f-Wert jeweils mit 4 ml Wasser zusammen eluiert und nach Zugabe von 0,02%iger, neutralisierter alkoholischer Phenolphthaleinlösung mit 0,02n Natronlauge titriert. Zur Ausschaltung des Blindwertes wird ein P. C. ohne Extrakt laufen gelassen, Flecke gleicher Größe werden ausgeschnitten und nach Elution mit Wasser titriert.

G. Kainz

Bei der Bestimmung des Unverseifbaren in Ölen entstehen während des Waschens der ätherischen Lösungen oft störende Emulsionen. Nach einer Mitteilung von R. I. Bragdon[1] kann die Bildung dieser Emulsionen in den meisten Fällen durch Zugabe von 3–5 ml Isopropanol zur Waschlösung vollkommen verhindert werden. Eine Zugabe von 5–10 ml Isopropanol wird auch beim Eindampfen der ätherischen Lösungen empfohlen, wenn in der eingeengten Lösung Wassertropfen zu erscheinen beginnen. Dadurch kann die Zeit bis zum Erreichen konstanten Gewichtes wesentlich abgekürzt werden. A. Kurtenacker

Eine dielektrische Schnellmethode zur Bestimmung des Ölgehalts von Saflor- und Sonnenblumensaat, die aus einer bereits für Sojabohnen und Leinsaat vorliegenden Methode[2] entwickelt wurde, wird von R. M. Johnson, W. H. Hunt, M. H. Neustadt und L. Zeleny[3] angegeben. Wesentlich für die Übertragung der Methode auf die oben genannten Ölsaaten und die Entwicklung des Verfahrens war die Auffindung geeigneter Mühlen zur Zerkleinerung der Saaten. Dabei erwies sich die Stein-Mühle (Fred Stein Laboratories, Atchison, Kans.) für Saflor-, die Labconco-Mühle für Sonnenblumensaat als geeignet. — *Arbeitsvorschrift.* 80 g der gemahlenen Probe werden mit 120 ml o-Dichlorbenzol extrahiert, die Bestimmung im Filtrat unter Anwendung des Steinlite LOS Geräts (Fred Stein-Laboratories, Atchison, Kans.) durchgeführt und die abgelesenen Werte auf 85° F umgerechnet. Der Ölgehalt läßt sich dann aus Tabellen entnehmen, die aus den Untersuchungsergebnissen von 67 Saflor- und 81 Sonnenblumensaatproben aufgestellt worden sind. Der Wassergehalt der Ölsaaten kann durch Erhitzen von 10 g im Trockenschrank (Brabender Forced-Draft Oven) bei 130° C bestimmt werden, und zwar erhitzt man die ganzen Saflorsamen 1 Std, die ganzen Sonnenblumensamen 3 Std. Die Werte stimmen mit den nach dem Karl Fischer-Verfahren erhaltenen Zahlen überein.

H. R. Petri

---

[1] Chemist-Analyst **45**, 84 (1956). Marden-Wild Corp., Somerville, Mass. (USA).

[2] Hunt, W. H.: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **29**, 258 (1952); Hunt, W. H. M. H. Neustadt, J. R. Hart and L. Zeleny: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 463 (1953); vgl. diese Z. **144**, 297 (1955).

[3] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **33**, 314—316 (1956). Agricult. Marketing Service, U. S. Dptm. of Agriculture, Washington, D. C.

Zur Bestimmung von Gossypol in rohen Baumwollsamenölen, die nach den neuen Verfahren hergestellt sind, empfehlen W. A. Pons jr., D. Mitcham, R. T. O'Connor und M. F. Stansbury[1] die bekannte colorimetrische p-Anisidin-Methode[2], deren Anwendbarkeit und Empfindlichkeit durch Änderung des Lösungsmittels, höhere Reaktionstemperatur und der Verwendung eines konzentrierteren p-Anisidin-Reagenses so weit verbessert werden, daß sich das Verfahren nun für alle Öltypen eignet. In vergleichenden Betrachtungen zeigen Verff. an Hand mehrerer Abbildungen und Tabellen die Überlegenheit von p-Anisidin als Reagens zur Farbentwicklung über Anilin, das sich bei der Bestimmung von freiem Gossypol in Baumwollsamen*mehl*[3] bewährt hat. — *Arbeitsvorschrift.* Je nach dem zu erwartenden Gossypolgehalt werden 0,25—5 g des zur Entfernung störender Schwebestoffe auf etwa 50° C erhitzten, gut durchgemischten, filtrierten rohen Öles (die filtr. Probe ist innerhalb eines Tages zu analysieren oder bei 2—4° C in einem Kühlschrank aufzubewahren) in ein geeignetes Meßkölbchen eingewogen, mit einem Lösungsmittelgemisch aus 600 ml Isopropylalkohol und 400 ml Hexan (Kp 64°—69° C) zur Marke aufgefüllt und gut durchgemischt. Von dieser Lösung werden zwei aliquote Teile (entsprechend je etwa 0,1 mg Gossypol) in 25 ml-Meßkölbchen abpipettiert. Der eine wird mit 3 ml einer Mischung von 2 ml Eisessig und 48 ml Lösungsmittelgemisch versetzt, mit letzterem zur Marke aufgefüllt und als Vergleich verwendet. Zum anderen und zu einem Reagensblindversuch, der das gleiche Volumen Lösungsmittelgemisch enthält, werden 3 ml einer frisch bereiteten p-Anisidin-Lösung (1 g gereinigtes p-Anisidin gelöst in 48 ml Lösungsmittelgemisch + 2 ml Eisessig) zugefügt und 1 Std in einem Wasserbad von 75° C bei aufgesetztem Stopfen erwärmt. Dann wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit Lösungsmittelgemisch zur Marke aufgefüllt und die Extinktion bei 460 mμ bestimmt, wobei die verd. Lösung ohne p-Anisidin für die p-anisidin-haltige, das Lösungsmittelgemisch für den Reagensblindversuch als Vergleich dient. Der Gossypolgehalt wird mittels einer nach dem gleichen Verfahren mit reinen Gossypol-Lösungen aufgestellten Eichkurve oder eines Umrechnungsfaktors ermittelt und auf Prozente Gossypol in der Probe umgerechnet. H. R. Petri

Die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten von Carotinoiden kann, wie F. J. Petracek und L. Zechmeister[4] feststellen, als wertvolles Hilfsmittel der Pigmentanalyse dienen. Die Verff. finden, daß Polyenkohlenwasserstoffe beim Ausschütteln mit Hexan-Methanol bevorzugt in die Hexanphase gehen, während Dihydroxycarotinoide bevorzugt in die Methanolphase übergehen. Die Verteilungskoeffizienten sind demnach für die einzelnen Farbstoffe charakteristische Konstanten. — *Bestimmung der Verteilungskoeffizienten.* Die Probe wird — je nach Löslichkeit — entweder in 15 ml Hexan (gesättigt mit Methanol) oder in 15 ml 95%igem Methanol (gesättigt mit Hexan) gelöst. Hierauf bestimmt man λ_{max} der Pigmentlösung. Sodann gibt man 5 ml dieser Lösung in einen 10 ml-Meßkolben, setzt 5 ml des 2. Lösungsmittels (Hexan oder Methanol) hinzu und schüttelt etwa 20mal durch. Dann mißt man wiederum von der Phase, die man vorher colorimetriert hat, λ_{max} und errechnet die Änderung der Absorption. G. Kainz

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **33**, 324—330 (1956). Southern Regional Res., Lab. New Orleans, Louisiana (USA).

[2] Pons jr., W. A., C. L. Hoffpauir and R. T. O'Connor: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **28**, 8 (1951).

[3] Miller, W. J.: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 29 (1955); vgl. diese Z. **149**, 463 (1956); Pons jr., W. A., and C. L. Hoffpauir: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 295 (1955); vgl. diese Z. **151**, 146 (1956).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1484—1485 (1956). Inst. Technol., Pasadena, Calif.

Schädlingsbekämpfungsmittel. Die papierchromatographische Trennung und Erkennung von *Halogeninsecticiden* läßt sich nach L. C. MITCHELL[1] durch Verwendung von 2-Phenoxy-äthanol als unbeweglichem Lösungsmittel wesentlich empfindlicher gestalten. Bei der neuen Methode sprechen schon 1 μg oder weniger der Insecticide an, während früher in manchen Fällen 20—40 μg erforderlich waren. — Das entwickelte Chromatogramm[2] wird lufttrocken gemacht und mit dem durch Auflösen von 1,7 g Silbernitrat in Wasser, Zufügen von 10 ml 2-Phenoxyäthanol, 50 ml Äthanol und Auffüllen mit Wasser auf 200 ml bereiteten Reagens besprüht. Wenn das Wasser im wesentlichen verdunstet erscheint, wird zuerst die Rückseite, dann die Vorderseite bis zur vollen Entwicklung der Flecken mit einer kräftigen UV-Lichtquelle bestrahlt.

Eine neue, ziemlich spezifische colorimetrische *Bestimmungsmethode für Pyrethrine* beschreiben H. L. WILLIAMS, W. E. DALE und J. P. SWEENEY[3]. Anteile der Pyrethrinlösungen, die vorzugsweise 25—100 μg Pyrethrine enthalten, werden in 30 × 150 mm Reagensgläsern auf dem Wasserbad vorsichtig, d. h. ohne Überhitzung der Pyrethrine, vom Lösungsmittel befreit. Man fügt 5 ml des aus 80 ml 85%iger Orthophosphorsäure und 20 ml Äthylacetat bestehenden Reagenses zu, schüttelt 1 min auf der Maschine, erhitzt in siedendem Wasser genau 3 min, überführt in geeichte 15 × 150 mm Colorimeterröhren, zentrifugiert 15 min und mißt bei 550 mμ. Die rosenrote Färbung ist unbegrenzt haltbar, wird aber von dem Synergisten Piperonylbutoxyd unterdrückt. Dieser Stoff muß daher wenn nötig zuvor chromatographisch abgetrennt werden. *Allethrin* und synthetische Insecticide geben keine Färbung, *Ryanodin* färbt braun, *Furethrin* gelb bis grün, *Cyclethrin* als einziger Stoff (außer Pyrethrolon) rot wie Pyrethrine. Durch die bei Cyclethrin wesentlich längere Zeit für die Entwicklung der maximalen Farbtiefe ist trotzdem eine gewisse Differenzierung möglich. W. FISCHER

Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) ist der wirksame Bestandteil gewisser handelsüblicher Fungicide und tritt außerdem als Oxydationsprodukt der Dimethyldithiocarbaminsäure gelegentlich als Bestandteil von Dithiocarbaminat-Präparaten auf. Es kann nach D. FIRESTONE und P. J. VOLLMER[4] auf Grund seiner Absorptionsbande bei 11,8 μ UR-spektrometrisch bestimmt werden. Die Verff. messen die Höhe dieser Bande mit einem PERKIN-ELMER-Doppelstrahlspektrometer, Modell 21, an Kaliumbromidpreßlingen (Dicke 0,6 mm; ⌀ 13 mm). Diese werden durch Vermahlen von 5,0 mg der Probe mit genau 1,00 g Kaliumbromid und durch Pressen eines Anteiles von 200 mg dieser Mischung während 6 min unter einem Druck von etwa 1400 kg/cm² hergestellt. Die Absorptionsmessungen werden nach dem Grundlinienverfahren ausgewertet. Die Extinktionswerte folgen dem Beerschen Gesetz im Konzentrationsbereich von 0—1,0 mg TMTD/200 mg KBr. Die Dithiocarbaminate absorbieren bei 11,8 μ nicht. Die störende Absorption gleichzeitig vorhandener chlorierter Schädlingsbekämpfungsmittel kann berücksichtigt werden, indem man ihre Gehalte durch Absorptionsmessung im längerwelligen Bereich, wo TMTD nicht absorbiert, bestimmt [Hexachlorcyclohexan bei 12,9 μ, 1,1,1-Trichlor-2-di-(p-

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 891—892 (1956). Food and Drug Admin., Washington 25, D. C. (USA).

[2] Vgl. MITCHELL, L. C.: J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 920 (1952); **36**, 553, 1183 (1953); **37**, 216, 530, 996 (1954); **39**, 484 (1956); vgl. diese Z. **140**, 58 (1953); **141**, 385 (1954); **144**, 72 (1955); **145**, 152 (1955); **147**, 385 (1955); **155**, 150 (1957).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 872—879 (1956). Stored-Product Insects Labor., Savannah, Ga. (USA).

[4] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 866—872 (1956). Food and Drug Administration, Department of Health, Education, and Welfare, Washington 25, D. C. (USA).

methoxyphenyl)-äthan, „Methoxychlor", bei 12,6 μ]. — Das Verfahren wird mit Analysen von Pflanzenschutzmitteln belegt. Die Meßwerte stimmen mit den auf andere Weise bestimmten Gehalten gut überein. Die Arbeit enthält die Spektren der zitierten Verbindungen. H. Specker

Zur Isolierung von Piperonylbutoxyd aus Ölen, Fetten und Wachsen bedienen sich H. L. Williams und J. P. Sweeney[1] einer chromatographischen Methode, die eine Bestimmung des Piperonylbutoxyd-Rückstandes auf Getreide, Erdnüssen, Erbsen, Limabohnen und Wachspapier gestattet. Piperonylbutoxyd wird häufig als Synergist für Pyrethrum verwendet. Da die Bestimmung des Pyrethrin-Rückstandes manchmal auf Schwierigkeiten stößt, weil die Menge für genaue Messungen zu gering ist, ist es in solchen Fällen notwendig, den Piperonylbutoxyd-Gehalt zu bestimmen, wobei man annimmt, daß das Verhältnis des Synergisten zu den Pyrethrinen konstant bleibt, was von Jones und Mitarb.[2] für mit Pyrethrum-Piperonylbutoxyd behandeltem Papier bestätigt wurde. Infolge der Beeinträchtigung der von Jones und Mitarb.[3] entwickelten Bestimmungsmethode für Piperonylbutoxyd durch Fette, Öle und Wachse und der verhältnismäßig geringen Empfindlichkeit dieser Methode (Erfaßbarkeitsgrenze bei 6 ppm oder 50 mg je sq.ft. Wachspapier), ist die vorherige Isolierung für ein empfindliches und genaues Verfahren notwendig. Die Isolierung von mit Skellysolve F (bei Mais, Weizen, Reis, Erbsen, Limabohnen, Erdnüssen) bzw. Aceton (bei Wachspapier) extrahiertem Piperonylbutoxyd erfolgt durch Adsorption an Florisil[4]. Nach Elution mit 40 Vol.-% Äthyläther enthaltendem Skellysolve F wird die auf Zugabe des Gerbsäurereagenses nach Jones u. Mitarb.[2] entstehende Blaufärbung spektrophotometrisch bei 625 mμ gemessen. Der Gehalt an Piperonylbutoxyd wird durch Farbvergleich mit einer Extraktprobe bekannten Gehalts ermittelt. H. R. Petri

Zur Bestimmung von 4,6-Dinitro-2-sek.-butylphenol (DNBP) in Unkrautvertilgungsmitteln empfehlen W. C. E. Bouwman und L. Westenberg[5] die chromatographische Abtrennung von ebenfalls gelb gefärbten Begleitstoffen und die spektrophotometrische Messung im Eluat. Die Chromatographie geschieht mit Hexan als Fließmittel auf einer mit Phosphatpuffer behandelten Cellulosesäule. — *Ausführung.* Man verreibt 12 g Cellulosepulver (Sch & Sch. 123) mit 9 ml Pufferlösung (70 ml 0,25 m Na_2HPO_4-Lösung + 30 ml 0,25 m NaH_2PO_4-Lösung) zu einer einheitlich nicht zu nassen Masse. Sollte sie doch zu naß sein, so mengt man noch Cellulosepulver bei. Die Masse wird dann in eine Säule (35 × 1,6 cm) portionenweise gefüllt, und so weit eingestampft, daß die Höhe der Füllung 18,6 cm beträgt. Es darf keine Luft mit eingeschlossen werden. Man läßt dann 50 ml Fließmittel (Hexan mit dem Phosphatpuffer gesättigt) durch die Säule laufen, bringt 1 ml der Lösung der zu untersuchenden Probe in Hexan auf und eluiert mit dem Fließmittel. Bei der Untersuchung der technischen Produkte entstehen 3—4 gelbe Zonen, von denen die oberste, fast nicht mehr bewegliche Dinitrophenol ist. Der Hauptbestandteil, DNBP, geht am schnellsten als gut sichtbares Band durch die Säule und läßt sich leicht gesondert auffangen. Die ersten 17 ml Eluat enthalten kein DNBP, in den folgenden 13 ml ist das gesamte DNBP vorhanden. Man schüttelt diese 3 mal mit

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 975—980 (1956). Stored-Product Insects Lab. Savannah, Ga. (USA).

[2] Jones, H. A., G. F. Kerbey and E. J. Incho: Insecticide Division, 38th. Mid-year Meeting, Chem. Specialties Manufact. Association, Inc., Boston, Mass., 1952.

[3] Jones, H. A., H. J. Ackermann and M. E. Webster: J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 771 (1952); vgl. diese Z. **140**, 159, 160 (1953).

[4] Von der Floridin Co., Tallahassee, Fla. bezogen.

[5] Chem. Weekbl. **1956**, 827. Plantenziektenkundige Dienst, Wageningen (Holland).

20 ml einer Verdünnung von 2 n Natronlauge mit 100 ml Wasser, füllt die vereinigten gelben Lösungen im Meßkolben auf 200 ml auf, versetzt mit 1 g Kieselgur, filtriert, mißt die Extinktion bei 375 mμ und entnimmt die Konzentration einer mit Lösungen von gereinigtem DNBP in 0,2 n Natronlauge gewonnenen Eichkurve (die bei den gebräuchlichen Extinktionen eine Gerade ist). — Bei dem Verfahren werden 97% vom angewandten DNBP wiedergefunden. A. KURTENACKER

Cyclohexanon in technischem Methylcyclohexanon ist nach J. FRANC[1] *verteilungschromatographisch* auf Silicagel-Säulen unter Verwendung einer für einwertige Phenole mitgeteilten Methodik[2] rasch und hinreichend genau bestimmbar. Wie theoretisch begründet, wandern 2-, 3- und 4-Methylcyclohexanon gleichzeitig durch die Säule, da ihre Dipolmomente nur wenig unterschiedlich sind[3]. Die Bestimmungen der einzelnen Eluate erfolgen colorimetrisch nach G. R. LAPPIN und L. C. CLARK[4] mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. — Die 65—75 cm lange Säule wird in bekannter Weise[2] mit 100 g gesiebtem Silicagel hergestellt, dem man rund 3% Silicagel unter 100 DIN zusetzt, ohne es zusammenzudrücken. Die Durchflußgeschwindigkeit der fertigen Säule beträgt etwa 180 ml/Std. — *Prüfchromatogramm.* Ein künstliches oder technisches Gemisch von insgesamt 4 mg 2-, 3- und 4-Methylcyclohexanon in je 5 ml Cyclohexanon bringt man auf die Säule[2] und entnimmt jeweils 5 ml Eluat. Zu jeder Fraktion fügt man 5 ml Äthanol, 0,25 ml alkoholische Salzsäure und 0,25 ml 0,5%ige Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in aldehyd- und ketonfreiem Äthanol, erwärmt im Wasserthermostaten 60 min auf 50° C, läßt an der Luft auskühlen und gibt in die vollständig ausgekühlte Lösung 0,2 ml 10%ige äthanolische Kalilauge. Die Intensität der Rotfärbung trägt man in Abhängigkeit vom Eluatvolumen auf. Zur Herstellung der Reagenslösung verwendet man aldehyd- und ketonfreien Äthylalkohol. Man destilliert ihn über eine kurze Kolonne, nachdem man ihn je 500 ml mit 5 g Reagens und einigen Tropfen Salzsäure versetzt und 2 Std unter Rückfluß erhitzt hat. — *Eichkurve.* Man wägt maximal 0,1 g Cyclohexanon in einen 250 ml-Meßkolben und füllt mit aldehyd- und ketonfreiem (chromatographisch gereinigtem oder rektifiziertem) Cyclohexan zur Marke auf. 4 Std danach pipettiert man 5 ml dieser Lösung in einen 250 ml-Meßkolben und versetzt mit 100 ml Cyclohexan, etwa 100 ml Äthanol, 5 ml alkoholischer Salzsäure (1 ml konz. Salzsäure in 100 ml absolutem Äthanol) und 5 ml Reagenslösung. Man erwärmt 1 Std auf 50° C, läßt auskühlen, fügt 2 ml 10%ige Kalilauge in absolutem Äthanol zu und ergänzt mit Äthanol zur Marke. Gleichzeitig wird eine Blindlösung ohne Probe vorbereitet. 10—30 min später colorimetriert man bei 480 mμ (Colorimeter B. LANGE, Filter BG 7). Die Absorptionswerte trägt man gegen die Menge in mg-% auf. — *Analyse.* Von der zu untersuchenden Probe wägt man 0,1—0,2 g, je nach Cyclohexanongehalt, in einen 250 ml-Meßkolben ein und verdünnt mit Cyclohexan zur Marke. 5 ml dieser Lösung gibt man auf die Säule und entnimmt nur jene Eluatfraktionen, die gemäß dem Prüfungschromatogramm die reinen Verbindungen enthalten. Nach nicht ganzen 4 Std ist die Chromatographie beendet. Die alles Cyclohexanon enthaltende Fraktion, etwa stets 100 ml, gibt man nach Verlauf von 4 Std, vom Einwägen an gerechnet, in einen 250 ml-Meßkolben, fügt das gleiche Volumen Äthanol zu und verfährt dann wie für die Eichkurve beschrieben.

H. FREYTAG

---

[1] Chem. Listy **50**, 73—76 (1956) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR).

[2] FRANC, J.: Chem. Listy **48**, 1526 (1954); vgl. diese Z. **148**, 447 (1955/56).

[3] FRANC, J., u. J. LATINÁK: Chem. Listy **49**, 317 (1955); vgl. diese Z. **150**, 390 (1956).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 541 (1951); vgl. diese Z. **134**, 224 (1951/52).

Die polarographische Bestimmung von 2,3,5,6-Tetrachlornitrobenzol (TCNB) im technischen Produkt gelingt nach J. Kováč[1] in einem Grundelektrolyten, den man durch Mischen einer Lösung von 0,2 Molen l Natriumacetat und 0,2 Molen/l Essigsäure mit Isopropanol im Verhältnis 1:1 erhält. Man löst 0,05 g Probe in Aceton zu einem Volumen von 50 ml, mischt 2 ml dieser Lösung mit 8 ml Grundelektrolyt und polarographiert von 0 V angefangen. ($m = 3{,}16$ mg/sec; $t = 2{,}25$ sec.). Das Halbstufenpotential von TCNB beträgt — 0,61 V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Von den Beimengungen im technischen Produkt stören 2,3,4,6-Tetrachlornitrobenzol ($\varepsilon^{1}/_{2} = -0{,}61$ V) und 2,3,4,5,6-Pentachlornitrobenzol ($\varepsilon^{1}/_{2} = -0{,}54$ V). 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-dinitrobenzol mit seinen zwei Wellen ($\varepsilon^{1}/_{2} = -0{,}33$ und $-0{,}66$ V) stört nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von 2,4,5-Trichlornitrobenzol ($\varepsilon^{1}/_{2} = -0{,}46$ V) und 2,3,4,5-Tetrachlornitrobenzol ($\varepsilon^{1}/_{2} = -0{,}37$ V). Da bisher kein chemisch-analytisches Verfahren für die selektive Bestimmung von TCNB existiert, wird die polarographische Methode trotz der Störungen empfohlen. A. Kurtenacker

Über die Analyse von Reinigungsmitteln gibt J. Vallée[2] einen kurzen Bericht, welcher sich größtenteils auf allgemeiner eingeführte Methoden erstreckt. Weniger bekannt dürfte das folgende Verfahren zur Untersuchung der neuerdings in USA hergestellten nichtionogenen *Saccharose-Stearinsäureester* sein. Man löst 5 g der bei 100° C im Vakuum von 1 mm getrockneten Substanz durch Schütteln und vorsichtiges Erwärmen in einer Mischung von je 50 ml 10%iger Kochsalzlösung und n-Butanol, läßt die Schichten sich trennen und wäscht die wäßrige dreimal mit je 25 ml Butanol und umgekehrt die vereinigten Butanollösungen zweimal mit je 25 ml 10%iger Kochsalzlösung. Die Butanolfraktion trocknet man mit Natriumsulfat. Freier Rohrzucker befindet sich dann in der Salzlösung, Fettsäureester und Seife im Butanol. In beiden Lösungen mißt man den Gehalt an Zucker bzw. Ester durch die optische Drehung und titriert in einem Teil der Butanollösung die Seife mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylorange. Enthält das Waschmittel auch Fettsäuremethylester, so bestimmt man diesen durch Verseifen, Abdestillieren des Methanols und dessen Oxydation mit Chromsäure. F. Neumann

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Eine ausführliche Übersicht über die Anwendung chromatographischer Methoden in der Arzneimittelkontrolle geben Z. Jung und J. Vacek[3] an Hand von 240 Literaturhinweisen. A. Kurtenacker

Zur Titration von Drogen und Chemikalien in nichtwäßriger Lösung liefern T. Kashima und K. Kanō[4] einen weiteren Beitrag. Sie untersuchen den Einfluß des Säureanions verschiedener Diphenhydraminsalze auf den Verlauf der Titrationskurve mit Perchlorsäure *in wasserfreier Propionsäure*. Ebenso wie bei den früher ausgeführten Versuchen in wasserfreier Essigsäure[5] zeigt sich auch hier, daß die

[1] Chem. Zvesti **10**, 430—435 (1956) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. agrochem. Technol. Bratislava-Predmestí (ČSR).

[2] Fette u. Seifen **58**, 740—741 (1956). Inst. des Corps Gras, Paris.

[3] Československ. Farmac. **5**, 421—429 (1956) [Tschechisch]. Staatl. Inst. z. Arzneimittelkontrolle, Prag (ČSR).

[4] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 931—935 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Nation. Hyg. Lab. und Kowa Chemicals & Co., Tokyo (Japan).

[5] Kashima, T., und K. Kanō: J. pharmac. Soc. Japan **76**, 50 (1956); vgl. diese Z. **154**, 445 (1957).

Reihenfolge in der Stärke der Säuren fast die gleiche ist wie ihre Stärke in wäßrigen Lösungen. Die organischen Säuren, besonders Pikrinsäure sind relativ schwächer. Das Anion des Salzes wirkt nur dann störend auf den Titrationsverlauf ein, wenn die zugehörige freie Säure in wäßriger Lösung einen unter 2 liegenden p_H-Wert aufweist. Schwächere Säuren stören demnach nicht. Die Salze der Halogenwasserstoffsäuren sind hier ebenso wie in wasserfreier Essigsäure nach Zusatz einer äquivalenten Menge Quecksilber(II)-acetat titrierbar[1]. G. KAINZ

Ersatz des Natriumsulfids durch Thioacetamid bei der Arzneimitteluntersuchung. Nach Versuchen von H. HÄUSSERMANN und E. FRITZ[2] lassen sich Schwermetallverunreinigungen in Arzneimitteln mit Thioacetamid (TAA) ungefähr ebenso empfindlich nachweisen wie mit dem im Arzneibuch vorgeschriebenen Natriumsulfid. Da die Metallsulfide mit TAA erst beim Kochen allmählich und dann grobkörnig ausfallen, sind Spuren etwas schlechter erkennbar als in den mit Na_2S entstehenden, intensiv gefärbten kolloiden Sulfidlösungen. TAA hat gegenüber Na_2S den Vorteil, daß die 2%ige Reagenslösung sehr lange Zeit unverändert haltbar ist. Die Nachweise von As, Sb, Sn (Ag, Hg, Bi, Cu) mit TAA erfolgen zweckmäßig in 0,25n bis 0,5n salzsaurer Lösung, auf die anderen Schwermetalle prüft man in ammoniakalischer Lösung, wobei das störend wirkende Eisen am besten zunächst entfernt wird (z. B. durch Acetatfällung). Sulfidfällungen mit TAA aus essigsäure-acetatgepufferten Lösungen (Pb, Cd, Zn) sind unsicher. — *Ausführung.* Man versetzt 5 ml Probelösung in einem Probierrohr von 15 mm ⌀ mit Säure bzw. Ammoniak und mit 3 Tropfen 2%iger TAA-Lösung, erhitzt 10 min im siedenden Wasserbad und beobachtet nach dem Abkühlen gegen einen weißen, bei hellen Niederschlägen gegen einen schwarzen Untergrund. — TAA kann auch für die im Internationalen Arzneibuch vorgesehenen grobcolorimetrischen Metallbestimmungen in ammoniakalischer Lösung an Stelle von Na_2S verwendet werden.

A. KURTENACKER

Zur Schwefelbestimmung in pharmazeutisch verwendeten Präparaten empfehlen H. BRÄUNIGER und S. MENGERING[3] den Aufschluß der Probe nach CARIUS. Die durch das Oxydationsverfahren erhaltene freie Schwefelsäure wird mit einem gemessenen Überschuß 0,01 m $BaCl_2$-Lösung als Bariumsulfat gefällt und das überschüssige Bariumchlorid mit 0,01 m Äthylendiamintetraacetat(ÄDTA)-lösung unter Verwendung von Eriochromschwarz T nach K. TETTWEILER und W. PILZ[4] oder mit Phthaleinpurpur (Phthaleinkomplexon)[5] als Indicator zurücktitriert. Bei Verwendung von Phthaleinpurpur ist der Farbumschlag wesentlich besser zu erkennen. Man arbeitet dabei in 50%iger n-propanolischer Lösung, da der Indicator bei dem während der Titration vorliegenden p_H-Wert (p_H 11) eine rote Eigenfarbe hat, die durch den Alkoholzusatz unterdrückt wird. Um ein Ausfallen von Bariumcarbonat zu vermeiden, gibt man vor dem Alkoholzusatz einen gemessenen Überschuß 0,01 m ÄDTA-Lösung hinzu und titriert mit 0,01 m $BaCl_2$-Lösung zurück. Störende Kationen können vorher durch Ionenaustausch entfernt werden. Zum Carius-Aufschluß wird eine etwa 3–6 mg Schwefel enthaltende Substanzmenge der vorliegenden organischen schwefelhaltigen Verbindung in ein

[1] PIFER, C. W., und E. G. WOLLISH: Analyt. Chemistry **24**, 300 (1952); vgl. diese Z. **138**, 55 (1953).

[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 663—672 (1956). Rats-Apoth. Einbeck.

[3] Pharmazie **11**, 574—576 (1956). Rostock.

[4] Naturwissenschaften **41**, 332 (1954); vgl. diese Z. **144**, 388 (1955).

[5] ANDEREGG, G., H. FLASCHKA, K. SALLMANN und G. SCHWARZENBACH: Helv. chim. Acta **37**, 113 (1954); vgl. diese Z. **143**, 297 (1954).

Reagensglas (Länge 10 cm, $\varnothing$ 1 cm) eingewogen und mit 0,5—1 ml 68%iger Salpetersäure versetzt. Das Ganze wird in ein Bombenrohr eingebracht, das nach dem Zuschmelzen im Bombenofen 3 Std lang auf 300° C erhitzt wird. K. Machner

N-Sulfanilyl-N'-n-butylcarbamid (Invenol) kann colorimetrisch nach A. Häussler[1] folgendermaßen bestimmt werden: *Reagentien.* I. 2 g Thiocol und 10 g Natriumcarbonat werden in 100 ml dest. Wasser gelöst (im Dunkeln 1 Woche haltbar). II. Mischung aus 9 Tl. 13%iger Trichloressigsäure und 1 Tl. n Salzsäure. — *Durchführung.* A. Zu 1 ml *Harn* (mit 10—100 μg Invenol) fügt man 2 ml Wasser und 2 ml n Salzsäure und diazotiert mit 1 ml 0,1%iger, frisch bereiteter Natriumnitritlösung 5 min in der Kälte. Nach weiterem Zusatz von 1 ml 0,1%iger wäßriger Amidosulfosäurelösung schüttelt man 3 min gut durch, setzt 3 ml II zu und bestimmt nach 20 min die Extinktion der gelb bis gelborange gefärbten Lösung bei 470 mμ in einer 1 ml-Küvette mit einem Zeiss-Spektrophotometer. Mit reinem Harn führt man eine Blindprobe durch. — B. Man fällt 3 ml *Serum* mit 3 ml II. und zentrifugiert nach 10 min langem Stehen. 3 ml des Zentrifugates versetzt man mit je 1 ml Wasser und n Salzsäure und behandelt den Ansatz weiter wie unter A. — C. 3 g *Kot* verreibt man sorgfältig mit 3 ml Wasser und 3 ml II, zentrifugiert und filtriert die überstehende Flüssigkeit zweimal. 3 ml des Filtrates verarbeitet man weiter wie unter B bzw. A angegeben. In jedem Falle erfolgt die Bestimmung des Invenol-Gehaltes durch Vergleich mit Eichkurven, die nach der gleichen Technik unter Verwendung des jeweiligen biologischen Substrates hergestellt werden. Fremde diazotierbare Substanzen stören die Bestimmung. Um Invenol zu identifizieren, schüttelt man Harn oder Serum nach vorherigem Alkalisieren mit Chloroform aus, verdampft dieses, nimmt den Rückstand in 0,1 n Salzsäure auf und bestimmt die UV-Absorptionskurve dieser Lösung. Sie muß bei 255 mμ ein steiles Maximum aufweisen (Diagramme im Original). K. Söllner

In Ergänzung zu seinen bisherigen Mitteilungen[2,3] gibt A. Häussler[4] eine Arbeitsvorschrift zur *colorimetrischen Bestimmung von N-Sulfanil-N'-n-butyl-harnstoff* in den Handelspräparaten (Invenol, Nadisan) nach dem oben beschriebenen Verfahren. Hierbei wird die freie Aminogruppe des Sulfanilylrestes mit salpetriger Säure diazotiert und das gebildete Diazoniumsalz nach Zerstörung des Nitritüberschusses durch Amidosulfonsäure mit Thiocol gekuppelt. Die entstehende gelborange Lösung wird colorimetrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* Die in 0,1 n Salzsäure gelöste Probe, die zwischen 10 und 200 μg Invenol enthalten soll, wird mit 2 ml Wasser, 2 ml 1 n Salzsäure und 1 ml 0,1%iger Nitritlösung versetzt und 5 min stehengelassen. Sodann fügt man 1 ml 0,1%ige Amidosulfonsäurelösung und im Verlaufe von 3 min 3 ml Thiocolreagens (2 g Thiocol und 10 g Natriumcarbonat in 100 ml Wasser) hinzu und colorimetriert gegen eine gleichartig behandelte Kontrollprobe ohne Invenol bei 470 mμ in einer 1 cm-Küvette. Die Eichkurven werden in analoger Weise durch Einwaagen von Invenol hergestellt.

G. Kainz

Vergleichende Untersuchungen über die Kobaltreaktion der Barbitale, die Parri-Reaktion, hat W. Lang[5] angestellt und dabei neben den Barbitalen auch Hydantoine, Schlafmittel der Pyridin- und Piperidinreihe, 4-Sulfonamide sowie

[1] Arzneimittel-Forsch. **6**, 393—394 (1956). Farbwerke Hoechst AG.

[2] Häussler, A., u. L. Ther: Arzneimittel-Forsch. **3**, 609 (1953); vgl. diese Z. **146**, 146 (1955).

[3] Häussler, A.: Arzneimittel-Forsch. **6**, 393 (1956); vgl. das vorstehende Referat.

[4] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1956**, 879—880.

[5] Dtsch. Apotheker-Ztg. **96**, 734—735 (1956). Katharinenhosp.-Apoth., Stuttgart.

Purine und Alkaloide in seine Untersuchungen einbezogen. Als Kobaltsalzlösung wird vom Verf. eine 0,5%ige Lösung von Kobaltnitrat in absolutem Äthylalkohol und als alkalische Lösung einmal eine Lösung von 10% konz. Ammoniak in Alkohol, eine 10%ige Piperidinlösung und eine 0,3%ige absolutalkoholische Lithiumhydroxydlösung verwendet. Die Reaktion wird folgendermaßen angesetzt: Einige Kristalle der zu untersuchenden Substanz werden auf eine Tüpfelplatte gebracht und in wenig der Kobaltnitratlösung gelöst bzw. angeschwemmt. Die erhaltene Lösung wird dann alkalisiert und die auftretende Färbung beobachtet. In der Originalarbeit sind die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen tabellarisch aufgeführt. Die Barbitale werden mit wenigen Ausnahmen, bei denen die Färbung nur sehr schwach ausgeprägt ist (z. B. Prominal), durch alle Modifikationen der Reaktion gut erfaßt. Ammoniak als Alkalisierungsmittel liefert dabei meist blauviolette. Piperidin violette und Lithiumhydroxyd blaue Färbungen. Hydantoine verhalten sich völlig gleich wie die Barbitale und sind daher mit dieser Reaktion nicht von ihnen zu trennen. Die einzelnen Sulfonamide zeigen ein verschiedenes Verhalten. Mit Ammoniak als Alkalisierungsmittel reagiert kein Sulfonamid positiv, mit Lithiumhydroxyd zeigen die Mehrzahl, mit Piperidin alle Sulfonamide eine violette bis blaue Färbung. *Zum Nachweis von Barbitalen neben Sulfonamiden im Urin* wird der aus schwach saurer Lösung erhaltene Ätherextrakt des Urins, der die Barbitale und Sulfonamide enthält, mehrere Male mit 5%iger Salzsäure ausgeschüttelt. Dadurch werden die Sulfonamide restlos entfernt, so daß die Barbitale in fast reiner Form anfallen. K. Machner

Radiometrische Bestimmungsmethode für Phenobarbital (PB). Das von M. Paikoff und J. E. Christian[1] beschriebene Verfahren beruht auf der Bildung eines praktisch unlöslichen Quecksilberkomplexes von PB. Man bringt auf Streifen von Whatman Nr. 1-Papier 10—20 μl ^{203}Hg-Perchloratreagens und auf dieses 50 μl einer Lösung, die bis zu 200 μg PB enthält, so daß der Flecken einen Durchmesser von etwa 2,5 cm aufweist. Nun werden die Streifen in einer Chromatographierkammer 48 Std lang mit destilliertem Wasser gewaschen, wodurch der ^{203}Hg-Überschuß entfernt wird. Schließlich bestimmt man mit einem Geiger-Müller-Zähler die Aktivität des zurückgebliebenen ^{203}Hg-PB-Fleckens und vergleicht mit der von Fällungen bekannten PB-Gehaltes ermittelten. Zur Isolierung von PB aus Serum behandelt man dieses nach dem Verfahren von L. Goldbaum[2]. Bezüglich der Einzelheiten über die experimentelle Technik wird auf das Original verwiesen. Die Methode gestattet noch die Bestimmung von 12,5 μg PB mit einer Fehlerbreite von 7%, während bei Vorliegen von nur 1 μg PB der Fehler auf 25% ansteigt.
K. Söllner

Die Bestimmung der Derivate der Thiobarbitursäure und des 4-Methyl-2-thiouracils in pharmazeutischen Zubereitungen kann nach Untersuchung von O. Manoušek und P. Zuman[3] polarographisch wesentlich schneller als titrimetrisch ausgeführt werden. Die Genauigkeit der polarographischen Bestimmung beträgt bei Einzelbestimmungen etwa $\pm$ 3%, bei Serienbestimmungen 1—2%, entspricht also ungefähr der Genauigkeit der maßanalytischen Bestimmungen. Doppelbindungen oder Schwefel in der Seitenkette in Stellung 5 stören nicht. Von Thiobarbituratpräparaten zur Injektion löst man 0,3 g in Wasser zu 100 ml, verdünnt 20fach mit 0,1 n Natronlauge, entlüftet durch einen Stickstoffstrom und nimmt das Polarogramm in üblicher Weise auf. Die Auswertung geschieht an Hand von Eichkurven, die für jedes Präparat gesondert aufgenommen werden. Von Alkiron-Tabletten

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 623—625 (1956).
[2] Analyt. Chemistry **24**, 1604 (1952); vgl. diese Z. **140**, 456 (1953).
[3] Pharmazie **11**, 530—533 (1956). Polarogr. Inst. Akad. Wiss. Prag (ČSR).

(4-Methyl-2-thiouracil) löst man etwa 0,15 g (eine Tablette) in 100 ml 1 n Natronlauge, setzt 2 ml dieser Lösung zu 8 ml 1 n Natronlauge und polarographiert. Die Eichkurve wird für den Konzentrationsbereich $2 \cdot 10^{-4}$ m $-9 \cdot 10^{-4}$ m angefertigt. Die Ergebnisse der polarographischen Analyse stimmen mit den argentometrisch oder jodometrisch erhaltenen Zahlen gut überein. Die bromometrische Methode gibt bei Stoffen mit Doppelbindung oder mit Schwefel in der Seitenkette zu hohe Resultate. A. Kubtenacker

Zur Bestimmung von Sulfonamiden in Gemischen empfehlen I. Jakubec und M. Zahradníček[1] eine papierchromatographische Methode. Die einzelnen Sulfonamide werden dabei getrennt und nach der Eluierung, Diazotierung und Kupplung photometrisch bestimmt. — *Ausführung.* Mit Hilfe einer speziellen Mikropipette, die in der Originalarbeit abgebildet ist, wird die in Aceton gelöste Probe auf Schl. & Sch.-Papier 602 aufgebracht, und mit dem Gemisch n-Butanol-Äthanol-Diäthylamin-Wasser (90:10:0,1:97) aufsteigend chromatographiert. Das Chromatogramm wird bei 60° C getrocknet, die Flecken werden dann mit dem Kuhnauschem Reagens[2] sichtbar gemacht. Die Eluierung der ausgeschnittenen, nicht mit Reagens behandelten Flecken wird mit 5 ml 1 n Salzsäure durchgeführt. Man versetzt dann das Eluat zur Diazotierung mit 0,2 ml 0,5%iger $NaNO_2$-Lösung, nach 10 min Stehen mit 1 ml 5%iger Harnstofflösung, nach weiteren 3 min mit 0,2 ml 0,5%iger alkoholischer Thymollösung und anschließend mit 10 ml 1 n alkoholischer Kalilauge. Die orangefarbene Lösung wird nach 15 min mit Blaufilter photometriert. Es wurden folgende Gemische untersucht: *Sulfanilamid — Sulfacetamid*; *Sulfanilamid — Sulfathiazol*; *Sulfanilamid — Sulfadimidin*; *Sulfapyridin — Sulfacetamid*. Die bei der Analyse erreichte relative Genauigkeit betrug ± 3 bis 4%. Z. Stejskal

Die Nachweismethoden für Vanillin, Äthylvanillin und Cumarin haben J. M. Landolfi und R. R. Molina[3] nachgeprüft. Sie schlagen folgende *Arbeitsweise* vor. 2 ml Extrakt werden mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Die Lösung wird nacheinander mit 10, 5 und 5 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden 3—4 mal mit 2%igem Ammoniak ausgezogen, worauf man die ammoniakalischen Lösungen *sofort* mit 10%iger Salzsäure ansäuert. Diese Fraktion, die Vanillin und Äthylvanillin enthält, wird mit Äther extrahiert. Man läßt die ätherische Lösung eindunsten und bewahrt den Rückstand zur Identifizierung im Exsiccator auf. In dem ersten Ätherextrakt befindet sich das Cumarin; man laßt ebenfalls eindunsten und bewahrt im Exsiccator auf. *Zum Nachweis von Cumarin* wird ein Papierstreifen mit methanolischer KOH-Lösung besprüht (5 g KOH auf 100 ml Methanol) und bei 80° C 1 min getrocknet. Nun löst man die zu untersuchende Cumarinprobe in Chloroform, bringt einige Tropfen der Lösung auf das Papier auf und trocknet wieder 2 min bei 80° C. Zum Schluß wird das Papier mit einer frisch bereiteten p-Nitrophenyldiazoniumchloridlösung besprüht. Eine rotviolette Farbung zeigt Cumarin an. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion beträgt 10 μg Cumarin. — Herstellung des Reagenses. Losung A enthält 0,45 g p-Nitranilin + 4,5 ml Salzsaure in 50 ml Wasser, Lösung B 2,5 g Natriumnitrit in 50 ml Wasser. Zum Gebrauch mischt man je 0,1 ml der eisgekühlten Lösungen A und B, fügt nach 5 min 0,2 ml B zu, laßt weitere 5 min in Eiswasser stehen, verdunnt mit 2 ml Wasser von 0° C und belaßt weitere 15 min in der Kühlflüssigkeit. Das Reagens muß taglich frisch bereitet werden. — *Der Nachweis von Vanillin und Äthylvanillin*

[1] Československ. Farmac. 5, 400—404 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Pharmaz. Fakultat, Brno (Brünn) (ČSR).

[2] Jakubec, I.: Československ. Farmac. 1, 43 (1952).

[3] Rev. farmacéutica 98, 133—141 (1955). Division Bromatoligia. Ministerio Salud Publ. Provinc. Buenos Aires (Argentinien).

wird unter dem Mikroskop durch Zugabe einer 0,8%igen Sulfanilsäurelösung zu der wäßrigen Lösung der Probe durchgeführt. Es entsteht eine gelbe Färbung und beim Eindunsten kristallisieren Vanillin und Äthylvanillin in charakteristischen Kristallformen (Abbildung im Original). *Der Nachweis von Vanillin und Äthylvanillin* gelingt auch sehr gut *papierchromatographisch* nach dem von A. Maurel und S. Lalement[1] angegebenen Verfahren. Man bringt 10—20 μl der 0,1 bis 0,2%igen alkoholischen Lösung der zu untersuchenden Probe auf das Chromatographierpapier (Whatman Nr. 1). Die von den Verff. gefundenen R_f-Werte stimmen mit den von A. Maurel und S. Lalement angegebenen Zahlen vollkommen überein.

Irmgard Pfitzer

Einige Derivate von 4-Hydroxycumarin können nach F. Jančík und J. Körbl[2] durch Titration mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung in wasserfreiem Pyridin auf 0,5% genau bestimmt werden. — *Ausführung.* 100—250 mg des Stoffes werden genau abgewogen und in 30 ml wasserfreiem Pyridin aufgelöst. 3 Tropfen einer methanolischen 0,05%igen Lösung von *3.4-Dihydroxy-4'-nitroazobenzol* dienen als Indicator. Man titriert mit 0,1 n alkoholischer Kaliumhydroxydlösung bis zur intensiv blauen Färbung. — Folgende Derivate wurden bestimmt: *Dicumarol, Äthyliden-bis-4-hydroxycumarin, Warfarin, Thiotan, Desoxythiotan, Desoxypelentan, Desoxytan und Desoxyfen.* Sie sind wichtige Antikoagulationsmittel. Z. Stejskal

Zum Nachweis der Anthrachinonderivate in Sennesblättern eignet sich nach Lj. Kraus[3] die klassische Durchführung der Bornträgerschen Reaktion nicht, weil die glykosidisch gebundenen Anthrachinonderivate unvollständig gespalten und oxydiert werden. Nach Zugabe von H_2O_2 verläuft die Reaktion einwandfrei. — *Ausführung.* Etwa 0,3 g der gepulverten Droge erwärmt man 1 min mit 10 ml 0,5 n KOH-Lösung und mit 1 ml 3%iger Wasserstoffperoxydlösung. Die noch warme Lösung wird filtriert und zu 5 ml des klaren Filtrates werden etwa 10 Tropfen Eisessig zugesetzt. Dann schüttelt man mit 10 ml Benzol und trennt die beiden Schichten. 5 ml der Benzolschicht werden filtriert und mit 2,5 ml 10%iger Ammoniaklösung gut durchgeschüttelt. In Anwesenheit der Anthrachinonderivate färbt sich die Ammoniakschicht deutlich rot. Bei einem größeren Gehalt der Sennesblätter an Schleimsubstanzen tritt mit Benzol leicht Emulsionsbildung ein. Man verwendet dann besser Äther zum Ausschütteln. Z. Stejskal

Zur colorimetrischen Bestimmung von Carvon in Oleum Carvi empfiehlt D. H. E. Tattje[4] Äthyl-3.5-dinitrobenzoat (ÄDB) als Reagens. Carvon reagiert mit ÄDB in alkalischer Lösung unter Bildung einer Farbverbindung, die bei 537.5 mμ ihr Absorptionsmaximum hat. — *Arbeitsweise.* 4 ml der äthanolischen Carvonlösung (die mindestens 1 mg ml Carvon enthält) werden mit 5 ml einer 2%igen Lösung von ÄDB in Methylalkohol versetzt. Man fügt 1 ml 0.7 n Natronlauge zu und mißt die Extinktion der erhaltenen Lösung genau 3.5 min nach Zugabe des Alkalis bei 537.5 mμ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Die Vergleichslösung, welche für jede Bestimmung frisch bereitet wird, ist ein Gemisch aus 4 ml Äthanol oder Methanol, 5 ml der Reagenslösung und 1 ml 0.7 n Natronlauge. Die Reaktion wird bei 20° C durchgeführt. Eine Eichkurve wird aufgestellt. Im Bereich von 5—40 mg Carvon 10 ml Endvolumen folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. K. Machner

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **45**, 257 (1952); vgl. diese Z. **140**, 224 (1953).

[2] Československ. Farmac. **5**, 408—410 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Pharmaz. und Biochem., Prag.

[3] Československ. Farmac. **5**, 410—411 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Prag.

[4] Pharmac. Weekbl. **91**, 733—736 (1956) [Holländisch]. Rijksuniv. Groningen.

Santonin läßt sich, wie K. YAMAGUCHI, T. TABATA und K. BANDO[1] bereits früher festgestellt haben, colorimetrisch bestimmen, wenn man es mit Dinitrophenylhydrazin fällt und das gebildete Hydrazon mit 1%iger wäßriger Natronlauge oder 1%iger, wasserfreier äthanolischer Lauge versetzt und die erhaltene purpurrote Farblösung colorimetriert. K. YAMAGUCHI, S. FUKUSHIMA, M. ITO und K. BANDO[2] modifizieren nun das frühere Verfahren, indem sie das Hydrazon mit 0,33%iger Kaliumhydroxydlösung behandeln, um eine bessere Stabilität der Farblösung zu erreichen, deren Farbintensität bei 500 mμ gemessen wird. Die Extinktionswerte des nunmehrigen Verfahrens sind bis zu 5 min konstant und nehmen dann allmählich ab. Die Extinktionswerte der früheren Methode verhalten sich zu denen der vorliegenden wie 6,5 zu 5,5. Die Konzentration c des Hydrazons in μg je 100 ml Lösung wird nach der Gleichung $c = 1573e + 6{,}10$ berechnet, worin e die Extinktion ist. Die nachgewiesenen Santoninmengen liegen zwischen 271 und 1450 μg.

Das Verfahren dient nach einer weiteren Mitteilung von K. YAMAGUCHI, S. FUKUSHIMA, M. ITO und K. BANDO[3] zur *Bestimmung von Santonin in Arzneimitteln oder Schokolade*. Bisatin, Phenobarbital, Phenylthiourethan, gefällter Schwefel, Chinophen, Äthyl-p-aminobenzoat, Taurin, Methionin, Dextrose, Extrakte von Digenea oder Melia usw. stören die Bestimmung des Santonins nicht. Curcumin muß zunächst durch Verteilungschromatographie entfernt werden.

G. KAINZ

Zur Bestimmung von Santonin in Pflanzen benutzen T. OMURA, Y. KIMURA und H. MURAYAMA[4] das entsprechende 2,4-Dinitrophenylhydrazon, dessen Lösung in ammoniakalischem Aceton bei 500 mμ ein Absorptionsmaximum zeigt. Die zugehörigen Extinktionen sind bei ausreichendem Ammoniakgehalt der Lösungen und bei Messung in verschlossener Küvette länger als 1 Std stabil. Sie folgen dem Beerschen Gesetz mindestens bis zu Konzentrationen von 25 μg Santonin-2,4-diphenylhydrazon/ml. Zur Messung löst man das Diphenylhydrazon in einer geeigneten Menge Aceton. Zu einem aliquoten Anteil von 6 ml gibt man 4 ml einer Mischung (1:1) von Aceton und 28%iger Ammoniaklösung und mißt die Extinktion bei 500 mμ. Für Messungen in 1 cm-Küvetten werden folgende Beziehungen zwischen der Extinktion E und der Konzentration C des Diphenylhydrazons (μg/ml) angegeben: $E = 0{,}04973 \cdot C + 0{,}008115$, $C = 20{,}108 \cdot E - 0{,}1632$. Für Proben mit einem Gehalt von 40 mg wird ein Bestimmungsfehler von $\pm$ 0,4% angegeben.

H. SPECKER

Nachweis und Bestimmung von Methylandrostendiol in Tabletten haben Z. LEDVINOVÁ und I. M. HAIS[5] mit Hilfe der Papierchromatographie durchgeführt. Der Wirkstoff wird dabei aus den Perlingualtabletten mit Äthanol extrahiert und der Extrakt auf dem mit Formamid imprägnierten Papier mit einem Gemisch von Benzin und Chloroform (4 : 1) chromatographiert. Zur Sichtbarmachung wird mit konz. Schwefelsäure zwischen 2 Glasplatten behandelt und die entstandene gelbliche Fluorecenz unter einer UV-Lampe beobachtet. Nach der Lage und Farbe der Flecke im Vergleich zu Standardproben kann Methylandrostendiol identifiziert und bestimmt werden (R_f = etwa 0,6). Wenn keine anderen Chromogene anwesend

[1] J. pharmac. Soc. Japan **73**, 264 (1953); vgl. diese Z. **141**, 304 (1954).

[2] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 951—952 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nation. Hyg. Lab., Tokyo (Japan).

[3] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 952—954 (1956) [Japanisch].

[4] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 743—744 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Taisho Parmaceutical Co., Ltd., Tokyo (Japan).

[5] Českoslov. Farmac. **5**, 404—406 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Pharmaz. und Biochem., Prag.

sind, kann die Bestimmung colorimetrisch durchgeführt werden. Dabei wird der alkoholische Tablettenextrakt abgedampft und zum Trockenrückstand werden 2—3 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt. Nach 3 Std (spätestens nach 5 Std) wird die Extinktion bei 460 mμ gegen Schwefelsäure gemessen. Die Färbung ist nicht ganz stabil und deswegen ist es zu empfehlen, daß zwischen der Bestimmung des zu untersuchenden Musters und des Standards höchstens 1 Std liege. Z. STEJSKAL

Die Fällung von Polyvinylpyrrolidon (PVP) durch Trichloressigsäure nach K. ZIPF[1] ist nach R. AMMON und W. NÜBLING[2] vom Molekulargewicht (MG) des PVP und von der Konzentration der Trichloressigsäure in der Weise abhängig, daß nur in 1 m Trichloressigsäure PVP von beliebigem MG quantitativ fällbar ist. Mit ab- oder zunehmender Säurekonzentration bleibt um so mehr PVP in Lösung, je niedriger das MG ist. Die von ZIPF vorgeschlagene Säurekonzentration von 1,53 m im Fällungsansatz ist daher besser durch eine von 1 m zu ersetzen. — Zur *PVP-Bestimmung im Serum* enteiweißt man 1 ml davon mit 1 ml 1,5%iger Uranylacetatlösung, verdünnt mit 3 ml Wasser, filtriert, wäscht dreimal mit je 2,5 ml 0,3%iger Uranylacetatlösung nach und fällt die Gesamtlösung mit einem gleichen Volumen 2 m Trichloressigsäure. Im Fällungsprodukt ermittelt man den PVP-Gehalt durch Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL. — Von *Urin* vermischt man 1 ml mit 9 ml Alkohol, läßt 10 min stehen, filtriert, verdampft den Alkohol auf dem Dampfbad, verdünnt mit Wasser auf 10 ml, fällt mit 10 ml 2 m Trichloressigsäure und verfährt weiter wie bei Serum. F. NEUMANN

Für die Bestimmung von Antimalariamitteln auf Basis des 4-Aminochinolins verkürzen und vereinfachen E. W. MCCHESNEY, H. S. WYZAN und J. P. MCAULIFF[3] die fluorimetrische Methode von B. B. BRODIE, S. UDENFRIEND, W. DILL und T. CHENKIN[4], wobei insbesondere das Mittel „Hydroxychloroquin" (7-Chlor-4-[4-(2-hydroxyäthyl)-1-methylbutylamino]-chinolin) berücksichtigt wird. Als Extraktionsmittel wird Petroläther durch Äthylenchlorid ersetzt, wodurch Adsorptionen am Glas vermieden werden und die Abtrennung der nichtwäßrigen von der wäßrigen Phase erleichtert wird. Ferner werden die durch Bestrahlung hervorgerufenen Fluorescenzintensitäten unter verbesserten Bedingungen gemessen, indem zwecks Luftausschlusses Küvetten mit Stopfen verwendet werden. Schließlich wird das Verfahren der Pufferung verbessert. — *Ausführung.* Zu der Plasmaprobe (2—10 ml) gibt man in einem graduierten Glasstopfenzylinder von 50 ml ein gleiches Volumen 0,1 n NaOH in 20%iger NaCl-Lösung, ferner 30 ml gereinigtes[4] Äthylenchlorid und schüttelt 30 min. Man trennt die obere Schicht so vollständig wie möglich ab, gibt 10 ml Wasser hinzu, um Spuren von emulgiertem Protein zu beseitigen, und zieht dieses wieder ab. Dann gibt man die gleiche Menge Pufferlösung zu, die 0,1 m in bezug auf K_2HPO_4, 0,1 m auf H_3BO_3 und 1,7 m auf NaCl ist und elektrometrisch auf p_H 7,85 für „Chloroquin" und auf 8,25 für Hydrochloroquin eingestellt ist. Man schüttelt 5 min, zieht die wäßrige Phase ab und bringt genau 20 ml der organischen Phase in einen mit destilliertem Wasser und Methanol sorgfältig gereinigten 25 ml-Glasstopfenmeßzylinder, welcher 6,5 ml 0,1 n Salzsäure enthält. Man schüttelt 5 min und versetzt dann 5 ml der sauren Phase in der Fluorimeterküvette entweder mit 3 ml frisch bereitetem Cysteinpuffer nach BRODIE u. Mitarb.[4] oder mit dem besser haltbaren Sulfitpuffer (10 ml 10%ige Na_2SO_3-Lösung + 50 ml Boratpufferlösung + 7,5 ml 2,2 n Natronlauge + 32,5 ml dest. Wasser). Man verschließt, mischt und liest die

[1] Klin. Wschr. **23**, 340 (1944).

[2] Arzneimittel-Forsch. **6**, 565—568 (1956). Univ. Homburg/Saar.

[3] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 640—645 (1956). Sterling-Winthrop Res. Inst., Rensselaer, N. Y. (USA).

[4] J. biol. Chemistry **168**, 319 (1947).

Fluorescenzintensität, bezogen auf einen geeigneten Chininsulfatstandard, ab (Lichtfiltersystem B_1-5, PC-1). $^1/_2$ Std nach Zugabe der Pufferlösung stellt man die Küvetten in die Bestrahlungsvorrichtung[1] und bestrahlt 90 min. Dann mißt man die entstandene Fluorescenz wieder gegen den gleichen Standard. Vergleichslösungen, welche 0—0,8 μg der Aminochinolinderivate (als Basen berechnet) enthalten, werden zugleich mit der Untersuchungslösung und einem Blindversuch, der nur die Reagentien enthält, bestrahlt. Die Berechnung erfolgt nach Abzug der Blindwerte nach der Gleichung: x (in μg Base/ml Plasma) $= (F \cdot 1{,}95)/(F_{ST} \cdot V)$, wobei F die durch Bestrahlung entstandene Fluorescenzintensität der Untersuchungslösung, F_{ST} die der ebenso bestrahlten Vergleichslösung, V das Volumen der Probe bedeuten. Die Methode gestattet die einwandfreie Trennung der gesuchten Chinolinderivate von ihren Stoffwechselprodukten. Die Schwankungen der Analysenzahlen liegen bei einigen biologischen Materialien (Urin, Leber, Serum), denen die Chinolinbasen zugesetzt worden sind, zwischen 87,5% und 106% der zugesetzten Mengen.

J. Eisenbrand

Endiaron kann nach V. Volková und F. Icha[2] polarographisch bestimmt werden. Endiaron ist ein Gemisch von 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin und 5-Chlor-8-hydroxychinolin im Molverhältnis 2 : 1. Es findet in Form von Salben und Tabletten medizinische Anwendung. Das Endiaron zeigt in alkalischem Medium (p_H 8 und höher) eine gut meßbare Reduktionswelle, die von einer katalytischen Welle begleitet wird. Die Extraktion aus Tabletten wird mit 2 m Salzsäure bei Raumtemperatur durchgeführt, Salben werden zunächst geschmolzen oder in Benzol gelöst. Der salzsaure Extrakt wird neutralisiert (Methylrot als Indicator) und dann mit Phosphat-Boratpufferlösung nach Britton-Robinson versetzt. Die Lösung muß wenigstens 40% Äthanol enthalten, um das Endiaron in der 10^{-3} m Lösung zu halten. Bei Anwendung von polarographisch reinem Dioxan ist die Extraktion ohne nachfolgende Neutralisation durchführbar. Bei p_H 12 (Glykokoll- oder Boratpuffer) erhält man bis zu 6 mal höhere Stufen und kann durch Vergleich mit den bei p_H 9 erhaltenen Stufen beurteilen, inwieweit der Wirkstoff mit 8-Hydroxychinolin verunreinigt ist.

Z. Stejskal

Für die Schnellbestimmung von Schwefelkohlenstoff in Piperazin-Schwefelkohlenstoff-Verbindungen, die in der Tierheilkunde benutzt werden, empfehlen R. E. Booth und E. H. Jensen[3] folgende *Arbeitsweise.* Etwa 120 mg der Verbindung versetzt man in einer 200 ml-Druckflasche mit genau 100 ml Chloroform, fügt 10 ml 14 n Schwefelsäure hinzu und verschließt sofort. Man schüttelt 1 min und erwärmt dann im Wasserbad 10 min oder länger auf etwa 70° C und kühlt anschließend mit Leitungswasser ab. In die Spitze einer 25 ml-Pipette schiebt man einen kleinen Pfropfen aus mit Chloroform gewaschener und getrockneter Watte und zieht durch die Watte einen Teil der Chloroformlösung des Schwefelkohlenstoffs unterhalb der Säureschicht ab. Dann kehrt man die Pipette um, läßt die Lösung in eine 1 cm-Küvette ausfließen und mißt die Extinktion E bei 319 mμ gegen das zur Lösung benutzte Chloroform. — Wenn w die Einwaage in Milligrammen, V das Chloroformvolumen (100 ml) und E den Extinktionskoeffizienten von CS_2 in Chloroform (1 g/l in der 1 cm-Zelle) bei gleicher Wellenlänge bedeuten, so sind Prozente $CS_2 = [(A \cdot V)/(w \cdot E)] \cdot 100$. Verff. ermittelten für E den Wert 1,11. Unter diesen Bedingungen wurden in 9 verschiedenen Einzelbestimmungen im Mittel 97,6% CS_2 erfaßt. Die Standardabweichung betrug $\pm$ 0,8%.

H. Freytag

[1] J. biol. Chemistry **168**, 319 (1947).

[2] Československ. Farmac. **5**, 406—408 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Polarograph. Inst. Akad. Wiss. Prag.

[3] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 535—538 (1956). The Upjohn Comp., Kalamazoo, Mich. (USA).

Über die papierchromatographische Trennung von Xanthinderivaten berichtet T. Inoue[1]. Unter vielen ausprobierten Lösungsmitteln haben sich mit 0,1%igem Ammoniak gesättigtes Butanol(I) und eine Mischung von Isopropanol mit 0,1%igem Ammoniak im Verhältnis 7 : 1 (II) zur Trennung von Coffein, Theophyllin, Theobromin, 3-Methylxanthin und Xanthin am besten bewährt. Die Trennung von Theophyllin und Theobromin wird verbessert, wenn das Papier vorher mit Sørensen-Puffer (p_H 3—8) behandelt worden ist. Die R_f-Werte (ungepuffertes Papier) sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	I	II
Coffein	0,70	0,72
Theophyllin	0,55	0,63
Theobromin	0,41	0,48
3-Methylxanthin	0,21	0,36
Xanthin	0,14	0,15

Auch die Rundfilterchromatographie ist anwendbar. Beim Verfahren nach K. V. Giri und Mitarbeitern[2] ist hier die Trennung nach 7 Std erreicht. Im UV-Licht von 240—270 mμ lassen sich noch 0,5 μg Coffein, Theophyllin und Theobromin und 0,1 μg 3-Methylxanthin und Xanthin nachweisen. E. Müller

Eine Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung von Tetracyclinhydrochlorid (Achromycin) und von auch kleinen Mengen von Chlortetracyclinhydrochlorid (Aureomycin) in Tetracyclin-HCl geben M. H. Woolford jr. und F. S. Chiccarelli[3] an. Das Verfahren beruht darauf, daß Tetracyclin(TC) in alkalischer Lösung seine Absorption nicht ändert, während Chlortetracyclin(CTC) dies tut. Dieser Unterschied ist noch bei niedrigen CTC-Konzentrationen in Anwesenheit großer TC-Mengen auswertbar, was bei der üblichen fluorimetrischen Methode nicht der Fall ist. — *Ausführung.* Man löst ~ 100 mg TC-HCl, die genau abgewogen sind, in einem 1000 ml-Meßkolben in ~ 100 ml Wasser und füllt zur Marke auf. 15,0 ml dieser Lösung mischt man in einem 100 ml-Meßkolben mit 70 ml Wasser, 5,0 ml 5 n Natronlauge und füllt mit Wasser auf. Genau 6 min nach dem Laugenzusatz mißt man gegen einen Wasserblindwert bei 380 mμ. Ein zweiter 15,0 ml-Ansatz wird statt der Lauge mit 10,0 ml 1 n Salzsäure sonst genau wie oben hergestellt und bei 355 mμ gegen Wasser gemessen. Berechnung:

$$\% \text{ TC} \cdot \text{HCl} = \frac{E_{380}}{372{,}0} \cdot \frac{100 \cdot 1000}{15} \cdot \frac{1}{G}$$

$$\% \text{ CTC} \cdot \text{HCl} = \frac{E_{355} - (E_{380} \cdot 303{,}2/372{,}0)}{182{,}6} \cdot \frac{100 \cdot 1000}{15} \cdot \frac{1}{G}.$$

In den Gleichungen bedeuten E_{355} und E_{380} die gemessenen Extinktionen bei 355 bzw. 380 mμ, G die Gewichte der Proben und 372,0, 303,2 und 182,6 die Extinktionskoeffizienten, und zwar 372,0 von TC · HCl bei 380 mμ in 0,25 n NaOH-Lösung, 303,2 von TC · HCl bei 355 mμ in 0,1 n Salzsäure und 182,6 von CTC · HCl bei 355 mμ in 0,1 n Salzsäure. Die Methode ist als TC-HCl-Kontrollbestimmung in die U. S.-Pharmacopöe XV aufgenommen worden. E. Müller, Würzburg

[1] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 629—631 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. refer.) Univ. Kyoto (Japan).

[2] Giri, K. V., und N. A. N. Rao: J. Indian Inst. Sci. **34**, 95 (1952); Giri, K. V., u. Mitarb.: J. Indian Inst. Sci. **34**, 209 (1952); vgl. diese Z. **141**, 133 (1954).

[3] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 400—401 (1956). American Cyanamid Co., Pearl River, N. Y. (USA).